
Untersuchung der Excimerbildung von 9,10-Dichloroanthrazen

Florian Lederer



München 2013

Erstgutachter: Prof. Wolfgang Zinth

Zweitgutachter: PD Markus Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 2103

Untersuchung der Excimerbildung von 9,10-Dichloroanthrazen

Florian Lederer

Dissertation
an der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Florian Josef Lederer
aus München.

München, den 13. November 2013

Erstgutachter: Prof. Wolfgang Zinth

Zweitgutachter: PD Markus Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 2103

Kurzfassung

Durch moderne Laserspektroskopie ist es mittlerweile möglich, chemische Reaktionen mit einer Zeitauflösung von wenigen Femtosekunden zu untersuchen. Auf der anderen Seite kann die Molekülstruktur mithilfe von Röntgenstrukturanalyse sehr exakt bestimmt werden. Die vorliegende Doktorarbeit beschäftigt sich damit, diese beiden Gebiete zusammenzubringen.

Der erste Teil der Dissertation beschreibt den **Aufbau einer Laserplasmaquelle** am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik. Ein hochenergetischer Laserimpuls wird in einer Vakuumkammer auf ein Kupferband fokussiert. Dabei entsteht charakteristische Kupfer- K_α -Strahlung, die auf die kristalline Probe abgebildet wird. Ein zweiter Laserimpuls induziert in der Probe eine chemische Reaktion, die die Kristallstruktur ändert. Mit diesem Aufbau sind Röntgenbeugungsmessungen mit einer Zeitauflösung von wenigen hundert Femtosekunden möglich.

An einem möglichen Probenkristall, DIABN, wurden zudem **Transmissionsmessungen mit einer Röntgen-Streak-Kamera** durchgeführt. Dieses Molekül zeigt einen Ladungstransferzustand auch in der kristallinen Phase, welcher mit einer Strukturänderung einhergeht. Der Ladungstransfer beeinflusst aber auch die Ausrichtung der umgebenden Moleküle, was die Extinktion des Kristalls stark verändert. Dieser Effekt kann mit zeitaufgelösten Transmissionsmessungen untersucht werden, bevor Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt werden.

Der Hauptteil der Dissertation handelt von der **Excimerbildung in 9,10-Dichloroanthrazen (DCA)**. Mit zeitaufgelöster Emissions- und Absorptionsspektroskopie wurde zunächst das Verhalten in Lösung beobachtet. Hier konnte erstmals eine detaillierte Studie zur Konzentrationsabhängigkeit der Excimerbildung von DCA erstellt werden. Mit den dabei gewonnen Erkenntnissen konnte eine vergleichende Untersuchung der beiden Kristallformen, α und β , durchgeführt werden. Entgegen andersartigen Darstellungen in der Literatur konnte gezeigt werden, dass in der α -Form keine Excimerbildung stattfindet, während für die β -Form die Bildungsrate bei Raumtemperatur bestimmt werden konnte. Die experimentellen Befunde lassen sich wie folgt erklären: Während in Lösung die Bildungsrate mit der Konzentration steigt, da es ein diffusionskontrollierter Prozess ist, sind im Kristall die beteiligten Moleküle relativ starr im Kristallgitter fixiert. In der α -Form verhindert die relative Anordnung der Moleküle eine Excimerbildung, wohingegen in der β -Form die Moleküle fast perfekt parallel ausgerichtet sind und innerhalb kürzester Zeit ein Excimer bilden. Dieses System ist eine ideale Probe für die neu aufgebaute Laserplasmaquelle.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	v
1 Einleitung	1
2 Aufbau einer fs-Röntgenquelle	3
2.1 Zeitaufgelöste Röntgenbeugung	3
2.2 Aufbau der Laserplasmaquelle	11
2.3 Strahlenschutz	15
3 Röntgentransmissionsmessungen an DIABN	23
3.1 Vorarbeiten	23
3.2 Aufbau	26
3.3 Messungen	31
4 Kristallzucht	37
4.1 Kristallzucht aus Lösung	37
4.2 Kristallzucht aus der Gasphase	39
4.3 Zwei-Kreis-Röntgen-Diffraktometer	41
5 Grundlagen zu den Messungen an DCA	43
5.1 Grundlagen der Spektroskopie und Molekülphysik	43
5.2 Excimerbildung in DCA	48
5.3 Verwendete spektroskopische Methoden	52
6 Messungen an DCA in Benzol	57
6.1 Stationäre Charakterisierung	57
6.2 Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen	61
6.3 Zeitaufgelöste Absorptionsmessungen	68
6.4 Zusammenfassung der Messungen an DCA in Benzol	71
7 Messungen an DCA-Kristallen	75
7.1 Fluoreszenz	75
7.2 Absorption	78
7.3 Röntgenbeugung	81
8 Diskussion	87

9 Zusammenfassung und Ausblick	95
Abbildungsverzeichnis	97
Tabellenverzeichnis	99
Literatur	101

1 Einleitung

Die Struktur hat einen entscheidenden Einfluss auf die Funktion von Biomolekülen. Als Beispiel kann hier die DNS dienen, deren Funktion als Träger der Erbinformation schon bekannt war [AMM44, HC52], als Watson und Crick die Doppelhelixstruktur postulierten [WC53]. Aufgrund der Struktur konnten dann die Grundzüge des Replikationsmechanismus der DNS erkannt werden. Aber nicht nur für die Replikation ist die Struktur entscheidend, sondern auch für viele andere Eigenschaften wie zum Beispiel die Photostabilität [Sch07].

Möglich geworden war die Aufklärung der Struktur nur durch Zuhilfenahme von Röntgenbeugungsaufnahmen der DNS [FG53]. Die Röntgenbeugung stellt seit ihrer Entdeckung durch Max von Laue [FKL95] einen direkten Zugang zur Strukturaufklärung dar. Mit immer besseren Techniken konnten seitdem immer komplexere Strukturen aufgeklärt werden, wie zum Beispiel die des Reaktionszentrums der Photosynthese [Dei85, Kna85].

Bei vielen Reaktionen spielt aber nicht nur die Ausgangs- oder Endstruktur eine Rolle, sondern auch die Struktur von Intermediaten. Zugang zu diesen Strukturen erhielt man nur indirekt über zeitaufgelöste Spektroskopie im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Spektralbereich. Mit den daraus erhaltenen Informationen konnte man, basierend auf den Ausgangsstrukturen, mittels theoretischen Modellen, Übergangsstrukturen berechnen. Allerdings sind die so erhaltenen Strukturänderungen nicht immer eindeutig.

Aus diesem Grund wird intensiv an Möglichkeiten zur zeitaufgelösten Röntgenbeugung geforscht. Dabei werden unterschiedliche Ansätze verfolgt: Riesige Beschleunigerprojekte, wie der „European XFEL“ in Hamburg, sollen als Nutzereinrichtungen extrem brillante gepulste Röntgenstrahlung bereitstellen [FAH05]. An den bestehenden Beschleunigern werden Messplätze mit neuen Technologien, wie dem sogenannten „slicing“ auf kürzeste Impulsdauern optimiert [ZZ96, Sch00]. Gleichzeitig kann mit modernen Detektoren auch bei längeren Impulsen eine gute Zeitauflösung erreicht werden [SC05].

Daneben hat sich durch die Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der Hochleistungslaser eine neue Option für zeitaufgelöste Strukturaufklärung ergeben. Durch Laserplasmaquellen können im Labormaßstab ultrakurze Röntgenimpulse erzeugt werden [Ros99]. Durch die vergleichsweise niedrigen Kosten und die, im Vergleich zu Nutzereinrichtungen, gute Zugänglichkeit hat diese Methode das Potential wichtige Beiträge zur Aufklärung verschiedenster Reaktionsmechanismen zu leisten.

Inhalt dieser Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit war es zum einen ein Experiment zur Femtosekunden-Röntgenbeugung aufzubauen und andererseits die spektroskopischen Vorarbeiten für Röntgenmessungen an 9,10-Dichloroanthracen (DCA) zu leisten.

Das **Kapitel 2** gibt zuerst einen Überblick über verschiedene Experimente zur zeitaufgelösten Röntgenbeugung. Der Schwerpunkt des Abschnitts liegt auf dem Aufbau der Laserplasmaquelle am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik. Außerdem werden die Anforderungen des Strahlenschutzes erläutert und deren Umsetzung beschrieben.

In **Kapitel 3** ist eine weitere benutzte Möglichkeit für zeitaufgelöste Röntgenmessungen beschrieben. Der erste Teil des Kapitels behandelt dabei den aktuellen Stand der Forschung bezüglich des Probenmoleküls DIABN. Im weiteren Verlauf wird das Experiment für Pikosekunden-Röntgentransmissionsmessungen beschrieben.

Kapitel 4 beinhaltet die zur Gewinnung der Probenkristalle notwendigen Methoden der Kristallzucht. Neben den beiden verwendeten Methoden, Kristallzucht aus Lösung und Kristallzucht aus Gasphase wird hier auch ein Zwei-Kreis-Röntgen-Diffraktometer beschrieben, das für Kontrollmessungen verwendet wird.

In **Kapitel 5** werden die zum Verständnis der folgenden Kapitel notwendigen Grundlagen erklärt. Der erste Teil gibt eine kurze Einführung in die speziellen Themen der Spektroskopie und Molekülphysik, die zum Verständnis der Messungen an DCA notwendig sind. Die bisherige Forschung an diesem Molekül, vor allem in kristalliner Form, findet sich im zweiten Abschnitt dieses Kapitels, das mit einer Beschreibung der verwendeten Experimente abgeschlossen wird.

Kapitel 6 zeigt die Messungen an DCA in Benzol. Nach einer stationären Charakterisierung mit Fluoreszenz- und Absorptionsspektrometern werden zeitaufgelöste Messungen vorgestellt. Die Variation der DCA-Konzentration lässt dabei direkte Schlüsse auf Excimerbildung zu. Die Signaturen des Excimers in Absorption und Emission können eindeutig bestimmt werden.

In **Kapitel 7** werden dieselben Methoden auf die beiden Kristallformen, α und β , angewendet. Dabei zeigt sich ein unterschiedliches Verhalten der beiden Kristallformen. Die α -Form zeigt kein spektrales Verschieben, das jedoch bei der β -Form vorhanden ist. Der letzte Abschnitt beschreibt ein Experiment zur Dauerstrich-Charakterisierung von DCA mit dem Zwei-Kreis-Röntgen-Diffraktometer.

Das zusammenfassende **Kapitel 8** vergleicht die Messungen in Lösung und in der kristallinen Phase. Anhand der verschiedenen Signaturen kann nachgewiesen werden, dass in der α -Form keine Excimerbildung stattfindet, in hochkonzentrierter Lösung und in der β -Form hingegen findet diese statt. Dies wird auf Unterschiede in der Kristallstruktur zurückgeführt.

2 Aufbau einer fs-Röntgenquelle

Das genaue Studium chemischer Reaktionen ist eine der grundlegenden Fragestellungen der Chemie und Physik. Durch zeitaufgelöste spektroskopische Methoden kann seit längerem die Kinetik verschiedener Reaktionen bestimmt werden, während die Strukturen der beteiligten Moleküle unter anderem durch Röntgenbeugungsmethoden aufgeklärt werden. In den letzten Jahren ist es mit verschiedenen Methoden gelungen diese beiden Felder zu kombinieren und zeitaufgelöste Strukturaufklärung zu betreiben. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Grundlagen erläutert, verschiedene Methoden zur zeitaufgelösten Röntgenbeugung vorgestellt, sowie der Aufbau des Röntgenbeugungsexperiments am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik beschrieben.

2.1 Zeitaufgelöste Röntgenbeugung

Die zeitaufgelöste Röntgenbeugung benutzt im Wesentlichen die gleichen experimentellen Techniken, die für klassische Röntgenbeugung etabliert sind. Ein großer Unterschied liegt in den Strahlungsquellen und teilweise in den Detektoren.

2.1.1 Röntgenbeugung

Als Wilhelm Conrad Röntgen 1895 die Röntgenstrahlung entdeckte [Rön95] war sofort ihre große Bedeutung für die medizinische Bildgebung offensichtlich, was mit dazu beitrug, dass Röntgen 1901 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde. Nach der Entdeckung der Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen durch Max von Laue im Jahr 1912 [FKL95] (Nobelpreis 1914) erkannte man auch den Nutzen der Röntgenstrahlung für die Strukturanalyse. Vater und Sohn Bragg konnten schon kurz darauf die ersten Kristallstrukturen aufklären und stellten auch die heute nach ihnen benannte Gleichung 2.1 auf [BB13] (Nobelpreis 1915).

In Abbildung 2.1 sind die beteiligten Größen in einer Schemazeichnung erläutert. Röntgenstrahlung mit der Wellenlänge λ fällt auf einen Kristall bestehend aus parallelen Ebenen im Abstand d . Der Winkel zwischen der Röntgenstrahlung und der Netzebene ist θ . Die Röntgenstrahlung wird an den Atomen in der Kristallebene gestreut und kann bei passendem Winkel und Netzebenenabstand konstruktiv interferieren (Abbildung 2.1 a). Wenn man den Wegunterschied durch zweimal den Sinus des Ebenenabstands ausdrückt ergibt sich die bekannte Formel für die Bragg-Reflexion:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

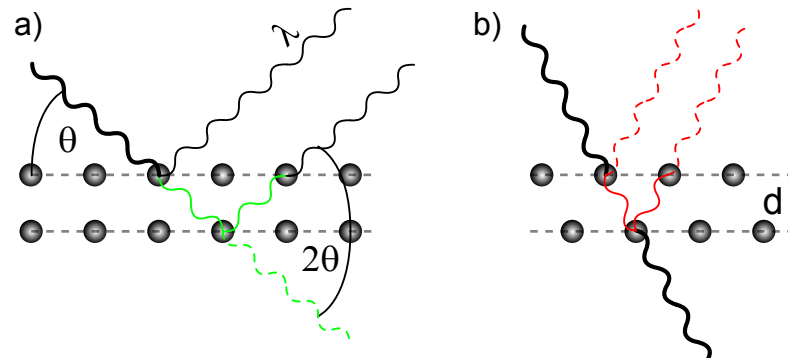


Abbildung 2.1: Bragg-Reflexion an Kristallebenen. Röntgenstrahlung fällt unter dem Winkel θ auf zwei parallele Kristallebenen im Abstand d und wird an ihnen teilweise reflektiert. In Teil a) findet konstruktive Interferenz statt, in Teil b) destruktive.

Die Richtung des Bragg-Reflexes weicht dabei um 2θ von der ursprünglichen Strahlrichtung ab. Auch wenn das Phänomen Bragg-Reflexion genannt wird und hier Reflexionen an Ebenen dargestellt sind, ist es eigentlich ein Beugungsphänomen. Die einfallende Röntgenstrahlung wird an jedem Streuzentrum in eine Kugelwelle gestreut. Nur die konstruktiv interferierenden Strahlen sind in der Abbildung 2.1 a) dargestellt. Andere Anteile löschen sich wie in Abbildung 2.1 b) dargestellt gegenseitig aus.

2.1.2 Strukturaufklärung

Für die Analyse einer Kristallstruktur benötigt man Informationen (Lage und Intensität) über möglichst viele Bragg-Reflexe (Beugungsmuster). Aus den Winkeln zwischen den Reflexen kann die Elementarzelle des Kristallgitters berechnet werden. Das Gitter ist die Summe aller möglichen Translationen, die die Atompositionen wieder in sich selbst überführen. In der Kristallographie existieren 14 mögliche sogenannte Bravaisgitter.

Zur genauen Bestimmung der Kristallstruktur benötigt man zusätzlich noch Informationen über die Basis, das heißt die Anordnung der Atome in der Elementarzelle. Die Basis kann einatomig sein, aber auch mehrere Atome enthalten. Zusammen mit dem Gitter bildet die Basis die Kristallstruktur.

Das in Abbildung 2.1 gezeigte einfache Schema muss also noch um die Basis erweitert werden. Die Existenz mehrerer Atome in einer Elementarzelle beeinflusst natürlich auch die Phase der Röntgenstrahlung im Bragg-Reflex. Damit ändert sich auch die Intensität der Reflexe, woraus man mit einigem rechnerischen Aufwand die Basis bestimmen kann. Für diese Strukturaufklärung müssen neben Lage und Intensität der Reflexe auch Informationen über die Phasen genutzt werden. Ausführliche Lehrbücher zu diesem Thema sind [AM00, War91]. Zur Sammlung der für die Kris-

tallstrukturanalyse benötigten Daten haben sich drei grundlegende Streumethoden als nützlich erwiesen, die sich durch die verwendete Röntgenstrahlung, die Probe und die Anordnung unterscheiden.

Laue-Verfahren

Das Laue-Verfahren ist die Anordnung mit der Max von Laue das erste mal Röntgenbeugung demonstrieren konnte. Dabei wird polychromatische Röntgenstrahlung auf einen Einkristall gebracht. Im Einkristall gilt für verschiedene Netzebenen x , mit einem Netzebenenabstand d_x und einem Winkel θ_x zur Einfallsrichtung der Strahlung jeweils die Bragg-Bedingung. Daraus ergibt sich für jede Netzebene eine Wellenlänge λ_x für die ein Reflex auftritt.

$$n\lambda_x = 2d_x \sin \theta_x \quad (2.2)$$

Die verwendete polychromatische Strahlung enthält diese verschiedenen Wellenlängen λ_x , sodass ein Beugungsmuster beobachtet werden kann. Da man aber nicht weiß, welcher Reflex von welcher Wellenlänge erzeugt wurde, gestaltet sich die Auswertung und die Berechnung der Ebenenabstände sehr schwierig. Diesen Umstand nennt man das Indizierungsproblem.

Debye-Scherrer-Verfahren

Das Debye-Scherrer-Verfahren verwendet monochromatische Röntgenstrahlung, die auf eine pulverförmige Probe gestrahlt wird. Durch die unregelmäßige Anordnung der Mikrokristallite stehen für jede Kristallebene immer passend ausgerichtete Kristallite zur Verfügung, die die Bragg-Bedingung erfüllen. Man erkennt allerdings keine einzelnen Reflexe mehr, sondern Ringe, in die die Beugung mit festem Ablenkwinkel erfolgt. Man erhält mit dieser Methode zwar die Ebenenabstände sehr genau, kann aber Gittertyp und Basis nur sehr schwierig bestimmen, da nur der Ablenkwinkel 2θ bekannt ist, nicht aber die Winkel zwischen den Reflexen.

Drehkristallverfahren

Die größte Menge an Information zur Bestimmung einer Kristallstruktur kann man mit Drehkristallverfahren erhalten. Bei ihnen wird monochromatische Strahlung auf einen Einkristall gebracht. Die Bragg-Bedingung wird erfüllt, indem man den Kristall in den richtigen Winkel dreht. Durch die geschickte Drehung des Kristalls und dazu synchronisierter Verschiebung des Flächendetektors kann man zum Beispiel mit dem Weissenberg-Verfahren in einer Messung alle Parameter der Kristallstruktur bestimmen [Wei24]. Als Flächendetektoren haben mittlerweile CCD-Kameras und röntgenempfindliche Bildplatten die ursprünglich verwendeten Photoplatten abgelöst.

2.1.3 Laserbasierte Strahlungsquellen

Das Grundprinzip zur Röntgenerzeugung, nach dem schon Wilhelm Conrad Röntgen seine „neue Art von Strahlen“ [Rön95] erzeugte, ist relativ einfach: Elektronen werden auf ein Anodenmaterial beschleunigt und erzeugen dort Bremsstrahlung und

charakteristische Strahlung. Darauf basierend gibt es verschiedene Möglichkeiten gepulste Röntgenstrahlung zu erzeugen. Kurze Röntgenimpulse können erreicht werden wenn dafür ultrakurze Laserimpulse eingesetzt werden. Für Anrege-Abtast-Experimente hat dies den Vorteil, dass die Synchronisation zwischen Anrege- und Abtastimpuls intrinsisch gegeben ist.

Röntgenröhre

In Teil a) von Abbildung 2.2 ist eine klassische Röntgenröhre schematisch abgebildet. Die Glühwendel (blau) dient als Kathode und emittiert, beheizt mit einer Spannung U_H thermische Elektronen. Diese werden von einer Beschleunigungsspannung U_A auf eine Anode (orange) beschleunigt. Als Anodenmaterial dienen meist Metalle wie Kupfer, Molybdän oder Wolfram. In der Anode werden die Elektronen durch die Wechselwirkung mit den Atomkernen abgebremst und erzeugen dabei Bremsstrahlung mit einer maximalen Photonenenergie E_{max} , die durch die Elementarladung e und die Beschleunigungsspannung U_A bestimmt ist:

$$E_{max} = e \cdot U_A \quad (2.3)$$

Außer Bremsstrahlung kann auch charakteristische Strahlung erzeugt werden, wenn die beschleunigten Elektronen ein Elektron des Anodenmaterials aus einer inneren Schale schlagen. Diese Lücke wird durch einen Übergang eines Elektrons aus einer höheren Schale aufgefüllt, wobei die für diesen Übergang charakteristische Energie als Röntgenphoton frei wird [SN98].

Lasergetriebene Röntgendiode

Dieses Prinzip kann nun, wie in Teil b) der Abbildung gezeigt, zur Erzeugung von Röntgenimpulsen abgeändert werden. Die Glühwendel wird durch eine Photokathode ersetzt, die von einem gepulsten Laser beleuchtet wird. Als Materialien kommen hier Metalle und Halbleiter infrage, wobei erstere aufgrund ihrer höheren Zerstörschwelle und der besseren Wärmeleitung für den dauerhaften Betrieb besser geeignet sind. Das Anregungslicht muss für Metalle allerdings im ultravioletten Spektralbereich liegen, damit genügend Energie zur Erzeugung von Photoelektronen vorhanden ist [HM97].

Die so erzeugten Elektronenpakete werden analog zur Röntgenröhre auf eine Anode beschleunigt und erzeugen dort gepulste Röntgenstrahlung. Die Pulsdauern werden allerdings nicht nur durch die Laserimpulsdauer bestimmt, sondern auch durch die gegenseitige Abstoßung der Elektronen auf dem Weg zur Anode. Selbst für Anregungsimpulse mit Impulsdauern von unter 100 fs können so minimal Impulsdauern von einigen Pikosekunden erreicht werden [HM97].

Laserplasmaquellen

Deutlich geringere Impulsdauern können mit Laserplasmaquellen erreicht werden, deren Funktionsprinzip im Teil c) der Abbildung 2.2 umrissen ist. Ein hochintensiver Laserimpuls wird auf ein Zielmaterial (orange) fokussiert, wobei Intensitäten zwischen

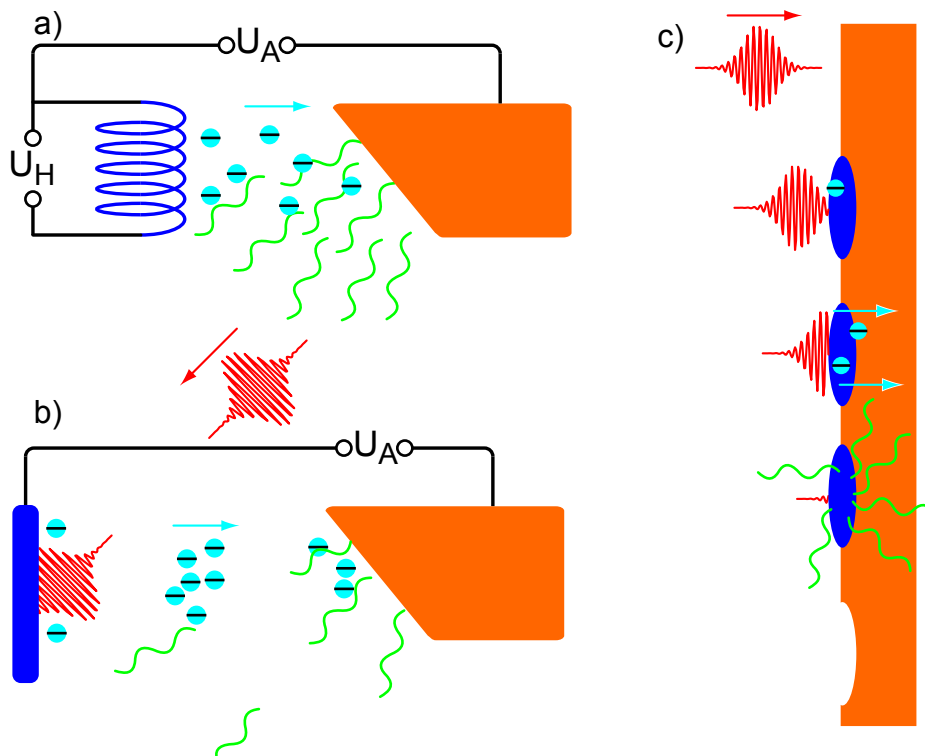


Abbildung 2.2: Schema zur Erzeugung von Röntgenimpulsen. Teil a) stellt eine klassische Röntgenröhre dar, Teil b) eine lasergetriebene Röntgendiode und Teil c) eine Laserplasmaquelle. In allen Teilen symbolisiert Blau die Kathode und Orange die Anode. Die Laserstrahlung ist in rot dargestellt, Elektronen in hellblau und Röntgenstrahlung in grün.

10^{15} W/cm^2 und 10^{19} W/cm^2 erreicht werden müssen. Die ansteigende Flanke des Impulses reicht bereits aus um an der Oberfläche des Zielmaterials ein Plasma zu erzeugen. Dieses Plasma (blau) dient als „Kathode“ und stellt Elektronen zur Verfügung. Die Prozesse die zu diesem Plasma und der Absorption der Laserstrahlung darin führen sind noch nicht erschöpfend erforscht. Eine Übersicht über dieses Forschungsgebiet geben [Kru03, WK97].

Der intensive Hauptteil des Laserimpulses beschleunigt die Elektronen des Plasmas auf das nun als „Anode“ dienende Zielmaterial. Dort entsteht Bremsstrahlung und charakteristische Strahlung. Die Zeitdauer der emittierten Strahlung liegt dabei in der Größenordnung des Laserimpulses, typischerweise im Bereich von etwas mehr als hundert Femtosekunden. Nach einem Röntgenerzeugungsvorgang muss das Zielmaterial ausgetauscht werden, da die hohen Intensitäten Schäden hinterlassen. Das Zielmaterial kann hierbei als Draht, Metallband oder Flüssigkeitsstrahl vorliegen und aus Eisen, Kupfer, Gallium, Quecksilber oder Wasser bestehen [Zha04, Zha05, FBT02, Ful07, Lu09, Rei07, Bon06]. In Abschnitt 2.2 ist der im Rahmen dieser

Doktorarbeit erstellte Aufbau einer Laserplasmaquelle beschrieben, die auf diesem Erzeugungsprinzip basiert.

2.1.4 Synchrotronbasierte Strahlungsquellen

Synchrotronstrahlung ist der allgemeine Begriff für Strahlung, die durch Anwendung von Magnetfeldern auf beschleunigte Ladungen erzeugt wird. Entdeckt wurde diese Art der Strahlungserzeugung bereits 1946 bei General Electric [Eld47]. Bei der Querschleunigung von relativistischen Elektronen wird Röntgenstrahlung in einem Konus mit dem Öffnungswinkel $\vartheta = 1/\gamma$ abgestrahlt, wobei γ der Lorentz-Faktor der Elektronen ist [Sch04]. Dadurch wurde in den Synchrotrons der ersten Generation, die eigentlich nur als Teilchenbeschleuniger benutzt wurden, von den Ablenkmagneten Röntgenstrahlung erzeugt, die bereits parasitär zur Strukturaufklärung benutzt wurde. Die Brillanz ist dabei proportional zur Anzahl der Elektronen N_e . Dieser Effekt wird in modernen Synchrotrons mithilfe von Wigglern und Undulatoren - periodischen magnetischen Strukturen - genutzt um Röntgenstrahlung von höchster Brillanz zu erzeugen. Brillanz ist für Röntgenmessungen die entscheidende Größe und bezeichnet die Anzahl der Photonen pro Fläche, Raumwinkel, Zeit und spektraler Bandbreite. Man unterscheidet hierbei Wiggler und Undulator anhand des sogenannten Undulatorparameters K [AM00]:

$$K = \frac{eB\lambda_u}{2\pi mc} \quad (2.4)$$

Hierbei ist e die Elementarladung, B die maximale magnetische Flussdichte, m die relativistische Elektronenmasse, c die Lichtgeschwindigkeit und λ_u die Undulatorperiode. In einem Wiggler ist K größer als eins, was bedeutet, dass der Ablenkungswinkel der Elektronen durch das Magnetfeld größer ist als der Öffnungswinkel des Strahlungskonus. Durch die hohen Magnetfelder wird eine starke Ablenkung und dadurch ein breites Spektrum an Strahlung erzeugt, ähnlich zu einem Ablenkmagneten. Die Strahlung verstärkt sich dabei zusätzlich um die Anzahl der Perioden N_U . In Undulatoren ($K < 1$) ist die Ablenkung dagegen klein gegenüber dem Öffnungswinkel $1/\gamma$, wodurch sich die erzeugte Strahlung konstruktiv überlagert. Dies führt zu einer Verstärkung die quadratisch mit der Anzahl der Undulatorperioden steigt. Das Spektrum eines Undulators ist außerdem deutlich schmaler, was die Brillanz noch einmal deutlich erhöht [TV01]. Eine Weiterentwicklung stellen Freie Elektronen Laser (FEL) dar. Hier wird durch bessere Elektronenstrahlqualität und durch längere Interaktion der Elektronen im Undulator ein sogenanntes microbunching¹ erreicht, was die Strahlungsleistung gegenüber dem Undulator noch einmal um die Anzahl der Elektronen verstärkt. In Tabelle 2.1 ist dies noch einmal kurz zusammengefasst.

¹Die Elektronen sortieren sich innerhalb des Elektronenpakets wiederum in kleine Pakete mit einem Abstand von einer Wellenlänge.

Im Zentrum des Strahlungskegels ergibt sich dabei für die Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} \right) \quad (2.5)$$

Der entscheidende Punkt, um harte Röntgenstrahlung zu bekommen, ist einen großen Lorentzfaktor γ zu erreichen, das heißt die Elektronen auf möglichst hohe Energien zu beschleunigen.

Erzeugung von Synchrotronstrahlung, Werte aus: [TV01]		
Magnetische Struktur	Intensität	Brillanz
Ablenkmagnet	$\propto N_e$	10^{15}
Wiggler	$\propto N_e \cdot N_U$	10^{17}
Undulator	$\propto N_e \cdot N_U^2$	10^{19}
FEL	$\propto N_e^2 \cdot N_U^2$	10^{32}

Tabelle 2.1: Erzeugung von Synchrotronstrahlung. Die Brillanz ist dabei in der Einheit [Photonen s⁻¹ mm⁻² mrad⁻² (0,1% Bandbreite)⁻¹] für harte Röntgenstrahlung von etwa 10 keV angeben.

Zeitaufgelöste Messungen mit Synchrotrons

Synchrotronstrahlung ist immer gepulst, daher ist die einfachste Möglichkeit für zeitaufgelöste Messungen diese Impulse als Abtastimpulse zu benutzen. Die Zeitauflösung ist hier zum einen durch die Länge der Impulse bestimmt, die je nach Anlage und Betriebsmodus im Bereich von 100 ps liegt und zum anderen durch die Ungenauigkeit der Synchronisation mit dem Anregimpuls, dem sogenannten Jitter. In der Abbildung 3.3 ist eine Möglichkeit gezeigt wie ein Laser an eine Synchrotron gekoppelt werden kann. Mit moderner Technik kann der Jitter auf wenige 100 fs reduziert werden. Bei dieser Methode profitiert man von den Brillanzen die mit einem Synchrotron erreicht werden kann, allerdings ist die Verfügbarkeit von Strahlzeit für zeitaufgelöste Messungen sehr gering.

Slicing

Eine Weiterentwicklung stellt das sogenannte Slicing dar, wie es mittlerweile an mehreren Synchrotrons weltweit betrieben wird. Hierbei wird ein intensiver ultrakurzer Laserimpuls in einem Undulator der auf die Laserwellenlänge abgestimmt ist mit den relativistischen Elektronen überlagert. Diese können nun je nach relativer Phasenlage zwischen ihrer sinusförmigen Wellenbewegung und der Phase der Lichts beschleunigt oder abgebremst werden. Bei der nächsten magnetischen Ablenkung (mit dem Magnetfeld B) werden diese Elektronen (mit der Ladung e) dann von der Lorentzkraft gemäß ihrer geänderten Geschwindigkeit v_{\pm} abgelenkt:

$$\vec{F} = e(\vec{v}_{\pm} \times \vec{B}) \quad (2.6)$$

Die Elektronen mit der Geschwindigkeit v_+ werden dabei stärker abgelenkt als der Rest des Elektronenbündels, Elektronen mit der Geschwindigkeit v_- schwächer. Man erhält daher innerhalb des Elektronenbündels zwei ultrakurze Elektronenpakete die eine leicht unterschiedliche Ausbreitungsrichtung haben.

In einem weiteren Undulator wird kurz dahinter Röntgenstrahlung erzeugt. Durch die unterschiedlichen Ausbreitungsrichtungen der beiden ultrakurzen Elektronenpakete im Vergleich zum Rest des Elektronenbündels hat auch die von ihnen erzeugte Röntgenstrahlung eine andere Ausbreitungsrichtung. In diesen beiden Richtungen erhält man ultrakurze Röntgenimpulse, die die Impulsdauer des Laserimpulses besitzen. Die Strahlung aus den beiden „slices“ ist außerdem perfekt mit dem Laser synchronisiert, sodass zeitaufgelöste Experimente von hoher Qualität durchgeführt werden können. Allerdings sinkt die Brillanz um mehrere Größenordnungen, da nur ein Bruchteil des Elektronenpakets genutzt wird. Die herausgeschnittenen Elektronen wechselwirken aufgrund der Coulomb-Kraft im weiteren Verlauf mit dem Hauptpaket und verschmelzen wieder mit diesem, sodass im neuen Umlauf erneut ein Slicing durchgeführt werden muss.

Streak-Kamera

Auf einem anderen Prinzip basiert die Messung mit einer Streak-Kamera². In diesem Schema wird ein schneller Detektor benutzt um den zeitlichen Verlauf eines Prozesses aufzulösen. Hierbei fällt ein kompletter Synchrotronimpuls auf eine Photokathode für Röntgenstrahlung. Die dabei entstehenden Elektronen werden in Vorwärtsrichtung beschleunigt und danach in einem zeitlich variablen elektrischen Feld seitlich abgelenkt. Damit wird ein direkter Bezug zwischen der Größe der Ablenkung und der zeitlichen Position im Impuls hergestellt. Zur Detektion wird danach ein Flächendetektor verwendet. In den meisten Aufbauten wird ein lichtempfindliches Bauteil benutzt um die schnelle Spannungsflanke für die Ablenkplatten auszulösen, womit auch die Synchronisation mit dem Anregeimpuls gegeben ist. In modernen Streak-Kameras können Zeitaufösungen unter einer Pikosekunde erreicht werden. Ein konkretes Beispiel einer Röntgen-Streak-Kamera ist in Abschnitt 3.2.3 beschrieben.

Freier Elektronen Laser

Wie oben beschrieben werden in Freie Elektronen Lasern die höchsten Brillanzen erreicht, nicht zuletzt durch extrem kurze Impulsdauern im Bereich weniger Femtosekunden. Diese Röntgenimpulse können auch für zeitaufgelöste Messungen genutzt werden. Die Zeitauflösung ist hier allerdings meist durch den Jitter zwischen Anrege- und Abtastimpuls beschränkt. Aufgrund der extrem hohen Kosten für einen FEL wird die Anzahl der Anlagen allerdings sehr gering bleiben und die Strahlzeit nur zu einem geringen Teil für zeitaufgelöste Röntgenbeugung zur Verfügung stehen.

Den weitaus größte Kostenbeitrag verursachen die kilometerlangen Linearbeschleuniger zur Beschleunigung der Elektronen. Eine alternative Art Elektronen auf hohe

²von engl.: to streak - verschmieren

Energien zu beschleunigen ist durch extrem leistungsfähige Laser in den letzten Jahren entstanden. Dabei können bei entsprechenden Laserintensitäten und Plasmadichten, die Elektronen komplett von den Atomkernen getrennt werden. Dies führt zu sehr hohen elektrischen Feldern und damit zu extremen Beschleunigungen. Im Bereich weniger Zentimeter sollen hier in naher Zukunft Elektronenenergien erreicht werden, die das Betreiben eines sogenannten Table-Top-FELs erlauben würden [Grü07]. Mit dieser Methode wurde bisher Undulatorstrahlung im weichen Röntgenbereich erzeugt [Fuc09]. Bis zur Nutzung dieser Methode für zeitaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente ist noch weitere Forschung und Entwicklung notwendig.

2.2 Aufbau der Laserplasmaquelle

Eine sinnvolle Möglichkeit am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik (BMO) zeitaufgelöste Röntgenbeugung zu betreiben war es eine Laserplasmaquelle in Eigenregie zu entwickeln. Die gute Verfügbarkeit und hohe Zeitauflösung sollten Messungen an Molekulkristallen, bei denen ultraschnelle Prozesse mit kleinen Signaländerungen auftreten, ermöglichen. Am Max-Born-Institut in Berlin konnten erste Messungen an Molekulkristallen erfolgreich durchgeführt werden [Bra07, Bra09]. Eine eigene Plasmaquelle sollte zuerst in Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Quantenoptik am ATLAS-Laser aufgebaut werden. Nach einer genaueren Prüfung wurde allerdings ein eigenes Lasersystem beschafft und der Aufbau in einem Labor des BMO vorgenommen.

2.2.1 Laser

Die Anforderungen an das Lasersystem waren eine niedrige Repetitionsrate mit hoher Impulsenergie und gutem Kontrast zwischen Hauptimpuls und Vorimpulsen. Dies konnte von Amplitude Technologies mit dem System *Centaurus X* realisiert werden. Dabei handelt es sich um ein Verstärkersystem mit mehreren Verstärkungsstufen, das auf dem Prinzip der chirped pulse amplification [SM85] beruht. Dabei wird ein ultrakurzer breitbandiger Laserimpuls vor seiner Verstärkung zeitlich gestreckt und danach zeitlich wieder komprimiert, um nichtlinearen Effekten und Schäden an den Optiken vorzubeugen.

Oszillator und Strecker

Der Laseroszillator ist ein modengekoppelter Ti:Sa³-Oszillator mit einer Wiederholrate von 75 MHz. Die Laserimpulse besitzen eine Dauer von 20 fs mit einer Impulsenergie von 5,3 nJ bei einer Zentralwellenlänge von 790 nm. Vor der weiteren Verstärkung müssen diese Pulse zuerst zeitlich gestreckt werden, da sonst die Zerstörschwellen der nachfolgenden Optiken überschritten würden.

³mit Titan dotierter Saphir-Kristall

Der Strecker verlängert die Pulse indem er den optischen Weg in Abhängigkeit der Wellenlänge variiert. Der hier verwendete Strecker benutzt dazu die „Öffner“-Geometrie [Che96]. Die Laserimpulse laufen dabei acht mal über ein Gitter, das für die nötige chromatische Selektion in wellenlängenabhängige Pfade sorgt. Nach dem Strecker haben die Impulse etwa eine Dauer von etwa 300 ps. Eine Pockels-Zelle wählt die für die weiteren Verstärker vorgesehenen Impulse aus. Dabei wird die Wiederholrate auf 10 Hz reduziert, die für alle folgenden Verstärkerstufen beibehalten wird.

Verstärkerstufen und Kompressoren

Die erste Verstärkerstufe ist ein sogenannter regenerativer Verstärker. Sie besteht aus einem Resonator, in den der gestreckte Impuls eingekoppelt wird. Im Resonator läuft der Impuls mehrfach um und wird in einem Ti:Sa-Kristall verstärkt, der von einem Nd:YAG-Laser optisch gepumpt wird. Nach Erreichen der Sättigung wird der Impuls mit einer Pockels-Zelle ausgekoppelt. Mit einer zusätzlichen Pockels-Zelle werden Vor- und Nachimpulse unterdrückt. Die Impulsenergie beträgt an diesem Punkt etwa 290 μ J.

Die nächste Verstärkerstufe ist ein Multidurchgangsverstärker mit fünf Durchgängen, der die Impulsenergie auf 25 mJ erhöht. An dieser Stelle wird ein Teil des Impulses abgetrennt, der zum Anregen der Probe verwendet werden soll. Für diesen Anteil wird der Bündeldurchmesser etwas vergrößert und der Impuls in einem Kompressor zeitlich wieder komprimiert, sodass am Ausgang Lichtimpulse von etwa 10 mJ mit einer Impulsdauer von 50 fs zur Verfügung stehen.

Der nicht verwendete Teil des Laserimpulses wird in einem weiteren Verstärker mit vier Durchgängen auf etwa 250 mJ verstärkt. Auch dieser Teil wird aufgeweitet und in einem weiteren Kompressor wieder zeitlich zusammengesetzt, sodass für den Abtastarm Laserimpulse mit 200 mJ, 50 fs und einem Bündeldurchmesser von 35 mm verwendet werden können.

2.2.2 Erzeugung der Röntgenstrahlung

Diese Laserimpulse sollen zur Erzeugung von Röntgenimpulsen verwendet werden. Als Zielmaterial wird Kupfer verwendet, da die Kupfer- K_α -Linie eine Standardwellenlänge für Röntgenbeugung darstellt und Kupfer in verschiedensten Formen und Dicken erworben werden kann. Die Erzeugung der Röntgenstrahlung folgt im Wesentlichen dem oberen Teil der schematischen Darstellung in Abbildung 2.3.

Die Laserimpulse werden mit einer „Bestform“-Linse mit der Brennweite $f = 30$ cm fokussiert. Die Linse ist motorisiert in Strahlrichtung verschiebbar um die Position des Fokus verändern zu können. Im Fokus erreicht man Intensitäten von mehr als 10^{15} W/cm². Da diese Intensitäten ausreichen um Luft zu ionisieren, muss sich das Zielmaterial im Vakuum befinden. Mit der vorhandenen Vakuumkammer und einer

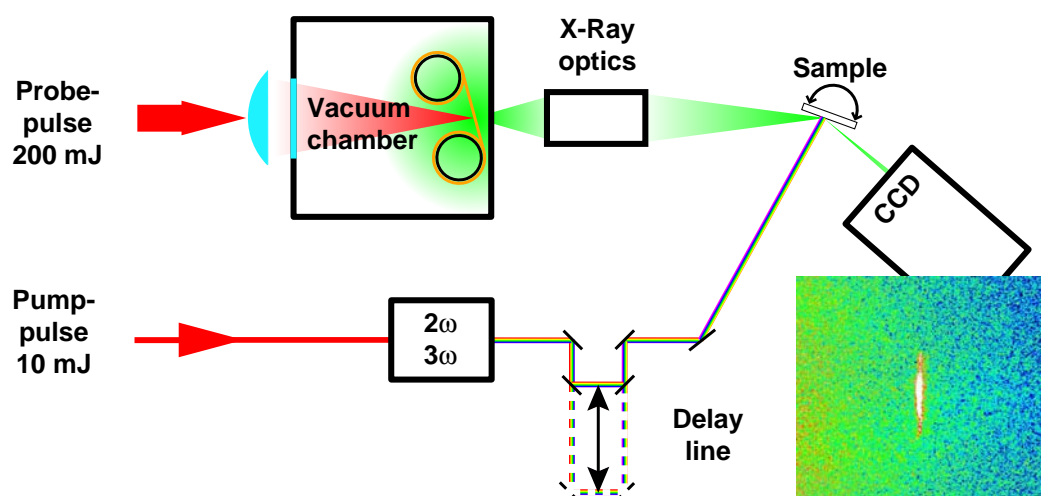


Abbildung 2.3: Aufbau zur zeitaufgelösten Röntgenbeugung. Der hochenergetische Laserimpuls wird auf das Kupferband fokussiert und erzeugt dort Röntgenstrahlung. Diese wird von einer Röntgenoptik auf den drehbar gelagerten Probenkristall abgebildet. Dort wird vom (eventuell in der Frequenz konvertierten) Anregeimpuls ein Prozess im Kristall induziert, der in der gebeugten Röntgenstrahlung eine Signaländerung erzeugt. Diese kann mithilfe einer CCD-Kamera nachgewiesen werden. Ein Beispielbild von einem (0 0 4)-Reflex eines DIABN-Kristalls ist im rechten unteren Bereich abgebildet.

Turbopumpe können Drücke von 5×10^{-7} bar erreicht werden. Das ist ausreichend um Energieverluste durch die Ionisation von Luft zu vermeiden.

Das Zielmaterial ist ein Kupferband mit einer Dicke von $20 \mu\text{m}$. Da wie in Abbildung 2.2 dargestellt das Band beim Erzeugungsprozess beschädigt wird, wird es mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 mm/s auf zwei Rollen weiterbewegt. Wenn das Ende des Bandes erreicht ist wird die Bewegungsrichtung umgekehrt und das Band seitlich um etwa 1 mm verschoben um neues Material zur Röntgenerzeugung bereitzustellen. Ein Großteil des beim Erzeugungsprozess freigesetzten Kupfers fliegt in Richtung der Flächennormalen des Kupferbandes, da sich aber auch in alle anderen Raumrichtungen Kupfer ablagert, muss das Eintrittsfenster mit einer sich bewegenden Plastikfolie geschützt werden. Beide Bänder erlauben eine Messzeit von mehreren Stunden, sodass ausreichend lange gemessen werden kann.

Da der Prozess der Röntgenerzeugung in einer Plasmaquelle nicht kohärent ist, wird die erzeugte Strahlung in alle Raumrichtungen abgegeben. Nur ein kleiner Teil der Röntgenstrahlung gelangt durch ein kleines Austrittsloch in der Vakuumkammer zur Röntgenoptik, einer Montel-Optik[Mon54]. Diese bildet einen Teil der erzeugten Röntgenstrahlung mit einer dreifachen Vergrößerung mittels zweier elliptischer Spiegel auf den Probenort ab. In [Shy08, Bar05] ist ein Vergleich der Montel-Optik mit verschiedenen anderen Röntgenoptiken gezeigt. Mit der Montel-Optik erreicht man am Probenort einen Röntgenfluss von etwa 10^6 Photonen/s.

2.2.3 Probenort und Detektion

Im unteren Teil der Abbildung 2.3 ist der Anregezweig des Experiments dargestellt. Die Laserimpulse mit einer Wellenlänge von 800 nm können je nach Bedarf in der Frequenz konvertiert werden: durch Frequenzverdopplung auf eine Wellenlänge von 400 nm oder durch Frequenzverdreifung auf eine Wellenlänge von 266 nm. Mit einer Verzögerungsstrecke wird der zeitliche Versatz zwischen Anrege- und Abtastimpulsen für die zeitaufgelösten Messungen mit einer Schrittweite von 6,7 ps in einem Zeitbereich von 4,5 ns variiert. Im bildseitigen Brennpunkt der Montel-Optik wird im Probenkristall die Röntgenstrahlung mit den Anregeimpulsen überlagert. Der Probenkristall ist auf einem Goniometer gehalten, dessen Drehachse genau in diesem Punkt liegt.

Die vom Kristall gebeugte Strahlung wird mit einer CCD-Kamera⁴ detektiert. Die effektive Pixelgröße beträgt 20 μm [Pri06], sodass auch kleine Winkeländerungen des Reflexes beobachtet werden können. In Abbildung 2.3 ist ein Beispielfeld einer Aufnahme des DIABN-(004)-Reflexes zu sehen.

Als erste Probe für zeitaufgelöste Messungen wurde ein GaAs-Wafer benutzt. Die zeitliche Entwicklung der Intensität des Reflexes entspricht der in der Literatur bereits berichteten [Cav01], allerdings konnte in unserem Experiment ein deutlich größerer Zeitbereich vermessen werden. Eine genaue Darstellung und Diskussion der erhaltenen Ergebnisse ist in [Hof13, Sch14] gegeben. Der nächste Schritt ist die Untersuchung von Molekulkristallen wie DIABN (siehe auch Kapitel 3) oder DCA (Kapitel 5.2). Experimente an dieser Art von Molekulkristallen sind deutlich schwieriger zu realisieren, da die erwarteten Signaländerungen und die absoluten Reflexintensitäten deutlich kleiner sind.

Das Experiment wurde stetig weiterentwickelt um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis weiter zu verbessern. Nach dem hier beschriebenen Experiment wurden folgende Verbesserungen implementiert:

- Das Plastikband das das Eintrittsfenster schützt wurde durch einen geladenen Konus ersetzt, der den Kupfer-Debris vom Fenster abhält. Das Rauschen das von dem leicht inhomogenen Plastikband herrührte konnte so eliminiert werden.
- Ein zweiter Kristall wurde in den Strahlengang gebracht, der einen Reflex auf die Kamera abbildet. Hierdurch konnte die auf die Probe fokussierte Röntgenleistung referenziert werden.

Weitere Beschreibungen der Anlage kann man in [Tro10, Hof13, Sch14] finden.

⁴Princeton Instruments, Modell SCX:1300/W

2.3 Strahlenschutz

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Quelle stellt potentiell durch ihre Röntgenstrahlung eine Gefahr für die sie bedienenden Mitarbeiter dar. Im folgenden Abschnitt werden die grundlegenden Gefährdungen, Schutzmöglichkeiten und gesetzlichen Vorschriften erläutert.

2.3.1 Strahlenschäden durch ionisierende Strahlung

Als ionisierende Strahlung bezeichnet man Strahlung, die in der Lage ist Elektronen aus der Atomhülle zu schlagen. Dazu gehören zum Beispiel α -, β -, und γ -Strahlung, sowie Neutronen- und Röntgenstrahlung. Die ionisierende Wirkung stellt vor allem für höhere Lebewesen eine Gefahr dar, da sie im Körper Radikale erzeugt und Bindungen bricht. Hierbei können die verschiedenen Bestandteile der DNS verändert werden, was zu einer Veränderung der Erbinformation führen kann. Wenn die körpereigenen Reparaturmechanismen versagen, führt dies entweder zum Zelltod oder zur Weitergabe veränderter Erbsubstanz bei der Zellteilung.

Stochastische Schäden

Die Mutation des Erbguts kann zur Entstehung von Krebs führen. Die Anzahl der mutierten Zellen entscheidet hierbei über die Erkrankungswahrscheinlichkeit. Man spricht daher von stochastischen Schäden. Diese Schäden treten erst mit einer gewissen Latenzzeit auf, die mindestens zwei Jahre beträgt, am häufigsten aber zwischen fünf und zehn Jahren liegt [Ins08]. Des Weiteren besteht Grund zur Annahme, dass durch die Weitergabe von verändertem Erbgut an Nachkommen Erkrankungen ausgelöst werden können. Dies ist für den Menschen noch nicht nachgewiesen, kann aber aus Tierversuchen abgeleitet werden. Die Bestimmung der Gesamtsterblichkeit pro Doseinheit ist mit großen Ungenauigkeiten behaftet, wird aber allgemein zu 5 % strahlungsbedingter Todeswahrscheinlichkeit pro Sv angenommen [Int07].

Derministische Schäden

Im Gegensatz dazu bezeichnet man als deterministische Schäden, wenn eine höhere Strahlungs-dosis zu schwereren Schädigungen führt. Dies ist der Fall, wenn das veränderte Erbgut zum Zelltod führt und dabei so viele Zellen sterben, dass es in kurzer Zeit zu makroskopischen Gewebeschäden kommt. Es gibt hierfür deshalb einen Schwellwert, unter dem kein Schaden auftritt. Darüber steigt mit der Dosis die Schwere der Erkrankung, nicht die Wahrscheinlichkeit dafür.

Dosisbegriff

Als Dosis bezeichnet man dabei das Verhältnis von absorbierte Strahlungsenergie und durchstrahlter Masse mit der Einheit Gray ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$) [PTB07]. Die biologische Wirkung unterscheidet sich nach den verschiedenen Strahlungsarten (zum Beispiel α -, β - oder γ -Strahlung) und nach den Organen auf die die Strahlung

einwirkt. Man teilt daher die gesamte Strahlung nach der Strahlungsart und dem Gewebe auf die sie einwirkt in einzelne Organdosen $D_{T,R}$. Diese werden mit dem entsprechenden Gewebewichtungsfaktor w_T multipliziert und aufsummiert. Anschließend wird noch die Summe über die verschiedenen Strahlungsarten R , gewichtet mit dem Strahlungswichtungsfaktor w_R , gebildet. Die so erhaltenen effektive Dosis E dient als Maß für die Strahlengefährdung [Ins08]:

$$E = \sum_R w_R \sum_T w_T D_{T,R} \quad (2.7)$$

Für diese effektive Dosis wird dabei die Einheit Sievert ($1 \text{ Sv} = 1 \text{ J}/1 \text{ kg}$) verwendet, sie ist allerdings per Definition nicht messbar, da man dafür an jeder Stelle des Körpers ein Dosimeter einbringen müsste. Stattdessen wird von einer gemessenen Dosis auf die Äquivalenzdosis hochgerechnet, die für den Strahlenschutz maßgeblich ist.

Strahlungsexposition des Menschen

Der Mensch ist auch ohne zusätzliche Gefährdung Strahlung aus verschiedenen Quellen ausgesetzt. Man unterscheidet dabei die natürliche Strahlenexposition nach ihrer Herkunft in kosmogen und terrestrisch, sowie nach dem Ort ihrer Freisetzung in intern (im Körperinneren) und extern. Zusätzliche Strahlenbelastung entsteht dem Menschen durch medizinische Verfahren und Radioaktivität, die von Kernwaffentests oder Atomunfällen herrührt. Die Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die verschiedenen Beiträge zur Strahlenbelastung in Deutschland.

Natürliche und zivilisatorische Strahlenexposition des Menschen				mSv/a
Natürlich	kosmogen	extern	Kosmische Strahlung	0,4
		intern	$^{14}\text{C}, ^7\text{Be}$	0,015
	terrestrisch	extern	Radionuklide	0,4
		intern	Radon, ^{40}K	1,3
Zivilisatorisch	vor allem durch medizinische Bildgebung			2,0
Gesamte durchschnittliche Strahlenbelastung in Deutschland				4,2

Tabelle 2.2: Strahlenexposition in Deutschland. Die verschiedenen Anteile der durchschnittlichen jährlichen Strahlenexposition in Deutschland nach [Ins08]. Die größte natürliche Strahlungsquelle ist dabei die Inhalation von Radon. Der zivilisatorische Anteil geht fast komplett auf medizinische Bildgebung zurück. Die durchschnittliche Strahlenbelastung von 4,2 mSv/a beinhaltet große Schwankungen aufgrund der geologischen Aktivität und der Höhenlage des Wohnorts, sowie durchgeführter medizinischer Untersuchungen.

- **Kosmische Strahlung** besteht vor allem aus Protonen und Heliumkernen. Diese primäre kosmische Strahlung erzeugt bei der Kollision mit den Molekülen

der Atmosphäre sekundäre Strahlung bestehend aus verschiedenen Elementarteilchen. Die Dosis hängt stark von der Seehöhe ab und variiert in Deutschland zwischen 0,3 mSv/a und 1 mSv/a. Durch die extreme Höhenabhängigkeit kann die Belastung für Flugzeugbesatzungen deutlich höher sein. Dieser Effekt wird in den Polarregionen noch verstärkt, da dort der Schutz durch das Erdmagnetfeld deutlich schwächer ist.

- **Kosmogene Radionuklide**, vor allem ^{14}C und ^7Be , entstehen bei der Wechselwirkung der primären kosmischen Strahlung mit der Erdatmosphäre. Sie können mit der Nahrung oder durch die Atmung aufgenommen werden und zerfallen dann im Körper. Ihr Beitrag zur Strahlenbelastung ist mit 15 $\mu\text{Sv/a}$ relativ gering.
- **Terrestrische Strahlung** entsteht beim Zerfall radioaktiver Stoffe im Boden. Sie ist stark vom geologischen Untergrund abhängig und liegt in Deutschland zwischen 0,26 mSv/a und 1,05 mSv/a.
- **Terrestrische Radionuklide** die intern freigesetzt werden sind der größte Beitrag der natürlichen Strahlenexposition. Hauptgrund dafür ist Radon in der Luft, das vor allem in Kellerräumen zu hohen Belastungen führt. Diese hängen sowohl von der Bauausführung als auch von der geologischen Beschaffenheit des Bodens ab. Im Durchschnitt ergibt sich eine Belastung von 1 mSv/a. Die Aufnahme von radioaktivem ^{40}K mit der Nahrung trägt weitere 0,3 mSv/a bei.
- Als **zivilisatorische Strahlenbelastung** bezeichnet man Strahlenbelastung die durch den Menschen erzeugt wurde. Dabei fallen Kernwaffentest, Atomunfälle und der Betrieb von Atomreaktoren mit jeweils weniger als 0,01 mSv/a gegenüber der Medizin kaum ins Gewicht. Innerhalb der Medizin sind Computertomographien und radioaktive Tracer und Radiopharmaka der größte Beitrag. Gemittelt über die Bevölkerung ergibt sich etwa eine Belastung von 2 mSv/a.

2.3.2 Gesetzliche Vorschriften

Die rechtliche Grundlage für den Betrieb von Röntgenanlagen ist die Röntgenverordnung [Bun87]. Sie gilt für den Betrieb von Röntgeneinrichtungen in denen Röntgenstrahlung durch beschleunigte Elektronen mit einer Energie von bis zu 1 MeV erzeugt wird [Bun11].

2.3.3 Strahlenschutzprinzipien

Diese gesetzlichen Vorschriften münden im Bereich des Strahlenschutzes vor allem in vier Zentrale Prinzipien, oft griffig die vier „A“ des Strahlenschutzes genannt werden [Ins08].

Abstand

Eine Möglichkeit die auf den Körper einwirkende Strahlungsleistung zu minimieren ist einen möglichst großen Abstand einzuhalten. Die Intensität I nimmt nach dem Abstandsgesetz

$$I \propto \frac{1}{r^2} \quad (2.8)$$

quadratisch mit der Entfernung r ab. Ein weiterer Punkt ist aus Tabelle 2.3 ersichtlich: auch Luft absorbiert, wenn auch in geringem Maße, Röntgenstrahlung. Diese beiden Effekte zusammen machen einen großen Abstand zur Röntgenquelle zu einer einfachen und effektiven Maßnahme um Strahlenschäden zu verhindern.

Abschirmung

Zur Verhinderung von Strahlenschäden kann zwischen die Röntgenquelle und Personen eine Abschirmung angebracht werden. Röntgenstrahlung der Intensität I_0 wird in Materie der Dicke d nach dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (2.9)$$

auf die Intensität I abgeschwächt. Der Absorptionskoeffizient μ hängt dabei von der Dichte ρ , der Kernladungszahl Z , der Atommasse A und der Energie der Röntgenphotonen E ab [New04]:

$$\mu \propto \frac{\rho Z^4}{AE^3} \quad (2.10)$$

Die Abschirmung wird also mit zunehmender Photonenergie immer schwächer, gleichzeitig können mit schwereren Elementen deutlich effektivere Abschirmungen erstellt werden. Diesen Zusammenhang erkennt man auch in Tabelle 2.3. Für die bei uns relevanten Energien reichen geringe Dicken von Aluminium und Blei aus. Bei der Kupfer- K_α -Linie, der wichtigsten Emissionslinie unserer Experimente, besitzt sogar Luft noch eine bemerkbare Absorption. Die Abschirmung kann dabei um die

Halbwertsdicken verschiedener Materialien		
Photonenenergie	8 keV	20 keV
Luft	0,62 m	8,8 m
Aluminium	78 μm	1,2 mm
Blei	4 μm	10 μm

Tabelle 2.3: Halbwertsdicken verwendeter Materialien bei verschiedenen Photonenergien. Im Aufbau wird vor allem Blei zur Abschirmung verwendet, Aluminium ist als Konstruktionsmaterial wichtig. Die Werte für Luft werden zur Orientierung angegeben. 8 keV entspricht der Kupfer- K_α -Linie, der Energie der meisten Photonen. 20 keV ist die maximale Photonenergie der im Zwei-Kreis-Röntgen-Diffraktometer verwendeten Röntgenröhre (siehe auch Kapitel 4.3). Werte nach [HGD93]

Röntgenquelle gebaut werden oder, wie oft im medizinischen Bereich, um den zu schützenden Körper.

Aufenthaltsdauer

Während die bisherigen Maßnahmen die Dosisleistung senken sollten, kann auch durch Verringern der Aufenthaltsdauer sehr leicht die Gesamtdosis gesenkt werden. Die Gesamtdosis E ist die Dosisleistung P mit der Aufenthaltsdauer t multipliziert:

$$E = P \cdot t \quad (2.11)$$

Praktisch bedeutet dies, dass nur dann Röntgenstrahlung erzeugt werden sollte, wenn sie benötigt wird und dass möglichst viele Prozesse automatisiert werden sollten, sodass die Anwesenheit von Personal nicht notwendig ist.

Apparativer Strahlenschutz

Bei vielen Arbeiten wird die Abschirmung der Strahlungsquellen bei ausgeschalteter Quelle umgangen. Ein Sicherheitskreis sorgt dafür, dass das Gerät automatisch abgeschaltet wird, wenn die Abschirmung geöffnet wird. So wird vermieden, dass irrtümlicherweise direkte Bestrahlung erfolgt. Der Sicherheitskreis beinhaltet je nach Gerät Türkontakte, Warnlampen, Shutter oder ähnliche Vorrichtungen. Die Schaltung muss so konstruiert sein, dass sich nach einer Unterbrechung das Gerät nicht automatisch wieder anschaltet.

2.3.4 Organisatorische Umsetzung

Der Betrieb der Röntgenanlagen erforderte es am Lehrstuhl einen Strahlenschutzbeauftragten zu ernennen. Der hierfür nötige Kurs wurde am Helmholtz-Zentrum besucht [Ins08]. Zur Überwachung der Röntgenquellen wurden zwei Dosimeter angeschafft, eines davon geeicht, sodass die exakte Dosisleistung bestimmt werden kann. Zusätzlich werden alle Mitarbeiter die an den Röntgenanlagen beschäftigt sind zur Personendosisüberwachung nach §35 Abs. 2 RöV angemeldet.

2.3.5 Umsetzung Röntgendiffraktometer

Am Lehrstuhl existiert ein Zwei-Kreis-Röntgen-Diffraktometer zur Untersuchung der Kristalle, die zeitaufgelöst untersucht werden sollen. Der genaue Aufbau ist in Kapitel 4.3 beschrieben.

Abschirmung

Die Röntgenröhre hat eine Beschleunigungsspannung von 20 kV, was einer maximalen Photonenenergie von 20 keV entspricht, wobei nahezu alle Röntgenphotonen bei zirka 8 keV emittiert werden. Nach Tabelle 2.3 kann diese Strahlung sehr effektiv mit dünnen Bleiplatten abgeschirmt werden. Das komplette Zwei-Kreis-Röntgen-Diffraktometer ist von einer Abschirmung umgeben, die aus einem Millimeter Blei

und drei Millimetern Aluminium besteht. Die nötigen Kabel und Schläuche werden durch Labyrinth in die Röntgenkammer geführt. Die Kabeldurchführungen sind so klein wie möglich gehalten, da zwar direkte Strahlung geblockt wird, Streustrahlung aber austreten kann. Der Aufbau der Abschirmung ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Tür besteht aus Bleiacrylglas mit einem Bleigleichwert von 1 mm.

Apparativer Strahlenschutz

Die Röntgenröhre kann mit einem externen Stromkreis verbunden werden um so eine Schaltsperre zu realisieren [Oxf08]. In diesem Unterbrecherstromkreis befindet sich ein Relais, das mit einer Warnlampe verbunden ist, sodass die Röhre nur betrieben werden kann, wenn die Warnlampe leuchtet. Ein weiterer Teil des Stromkreises führt durch einen Kontakt in der Tür, sodass beim Öffnen der Tür die Spannungsversorgung sofort unterbrochen wird.

Das Röntgendiffraktometer wurde vom Bayerischen Landesamt für Umwelt nach §3 Abs. 2 Nr. 5 RöV einer Strahlenschutzprüfung unterzogen. Dabei wurde nur der Raum innerhalb der Abschirmung als Kontrollbereich definiert, sodass für den Aufenthalt im Labor keinerlei Beschränkungen gelten [Fer08].

2.3.6 Umsetzung fs-Röntgenquelle

Beim Aufbau der fs-Röntgenquelle wurde darauf geachtet, die Strahlenbelastung gering zu halten und eine mögliche Gefährdung auszuschließen. Die eigentliche Quelle wurde auf der dem Arbeitsplatz gegenüberliegenden Seite platziert um den Abstand zur Quelle möglichst groß zu halten. Der Aufenthalt im Labor für Röntgenmessungen ist nur zum Starten der Experimente notwendig, da der zur Überwachung der Messung ausgerüstete Computer auch ferngesteuert werden kann.

Abschirmung

Die Abschirmung um den Vakuumtopf wurde deutlich massiver gewählt als bei der Röntgenröhre, da es keine definierte Maximalspannung gibt, sondern es auch einige wenige hochenergetische Röntgenphotonen gibt. Die Dicke der seitlichen Abschirmung variiert zwischen 2,5 und 5 cm. Nach oben ist dieser Bereich mit einer Bleiplatte abgeschlossen, deren Dicke einen Zentimeter beträgt. Blei in dieser Dicke sollte auch hochenergetische Strahlung in ausreichendem Maß abschwächen.

An diesen stark abgeschirmten Bereich schließt der Arbeitsbereich an, in dem nur noch Kupfer- K_{α} -Strahlung vorhanden ist. Dieser Bereich ist mit einem Millimeter Blei und drei Millimeter Aluminium abgeschirmt. Sowohl Laser als auch Kabel, Schläuche und ähnliches werden über Labyrinth in diesen Bereich geführt.

Apparativer Strahlenschutz

Zur Realisierung einer Schaltsperre für das fs-Röntgenexperiment muss der Laser blockiert werden. Hierfür ist ein pneumatischer Unterbrecher notwendig, da innerhalb von 100 ms, dem Abstand zwischen zwei Laserpulsen, der komplette Strahlquerschnitt

von zirka 35 mm geblockt werden muss. In Abbildung 2.4 ist die Beschaltung des pneumatischen Shutters gezeigt.

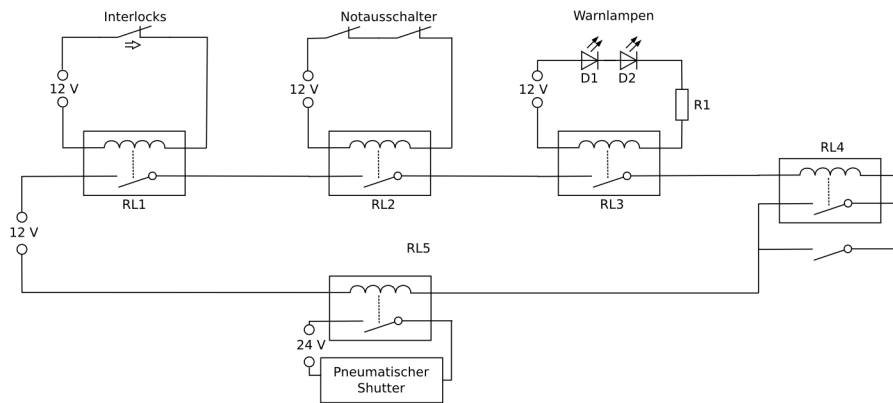


Abbildung 2.4: Schaltbild des Sicherheitskreises. Der pneumatische Shutter schließt nur, wenn alle Sekundärstromkreise geschlossen sind: Interlocks, Notausschalter und Warnlampen. Außerdem muss Druckluft vorhanden sein und der Taster an RL4 betätigt worden sein. Entnommen aus: [Tro10]

Der Unterbrecherstromkreis wird als erstes durch eine Reihe von Tastern geführt, die an den Klappen zum Arbeitsbereich angebracht sind. Weitere Interlocks befinden sich an der Bleiabdeckung der Vakuumkammer. Am zweiten Relais befinden sich Notausschalter, die gut erreichbar im Raum platziert sind. Direkt neben den Notausschaltern befinden sich zwei Warnlampen, die mit Relais RL3 verbunden sind. RL4 ist ein selbstziehendes Relais, das dafür sorgt, dass nach einer Unterbrechung der Stromkreis unterbrochen bleibt. Über einen Taster kann dieses Relais überbrückt werden, um den Stromkreis wieder freizuschalten.

Auch das fs-Röntgenexperiment wurde vom Bayerischen Landesamt für Umwelt nach §4 Abs. 2 RöV geprüft. Der Kontrollbereich ist dabei auf den Arbeitsbereich beschränkt, sodass das Labor frei zugänglich bleibt [Fer09].

3 Röntgentransmissionsmessungen an DIABN

Im Rahmen einer Kooperation mit dem Argonne National Laboratory nahe Chicago konnte eine Röntgen-Streak-Kamera an der APS¹ für zeitaufgelöste Untersuchungen verwendet werden. Einige Voruntersuchungen können in [Roo06] nachgelesen werden.

3.1 Vorarbeiten

Mit dem Aufbau der uns an der APS zur Verfügung stand konnten nur Transmissionsmessungen durchgeführt werden. Daher reduzierten sich die möglichen Proben auf Kristalle, bei denen nicht nur Änderungen in den Reflexen sondern auch in der Transmission zu beobachten sind. Nach [Bra07] trifft dies auf Diisopropylaminobenzonitril² zu. Die aus der Kristallzucht (siehe Kapitel 4) gewonnenen Kristalle müssen dafür aber richtig orientiert werden, da die Transmissionänderung nicht für alle Richtung beobachtet werden kann [Bra07].

3.1.1 Theorie und vorbereitende Messungen

DIABN (Struktur in Abbildung 3.1b) gehört zur Gruppe der Benzonitrile, die aufgrund ihrer dualen Fluoreszenz seit längerem Gegenstand spektroskopischer Untersuchungen sind [LK93]. Bei der dualen Fluoreszenz werden zwei getrennte Fluoreszenzbanden beobachtet: eine „normale“ in der Nähe der Absorptionsbande und eine weitere bei deutlich niedrigeren Photonenenergien. Die Existenz und die relative Intensität der „anormalen“ Fluoreszenz hängen dabei stark von der Polarität des Lösungsmittels ab. Der Grund hierfür liegt in einem intramolekularen Ladungstransfer (ICT³) im angeregten Zustand. Bei entsprechend polarem Lösungsmittel kann dieser Ladungstransferzustand stabilisiert werden (das heißt er wird energetisch abgesenkt). Wie in Abbildung 3.1 illustriert, ist diese Absenkung aber nicht der Hauptgrund für die Rotverschiebung der Fluoreszenz. Dieser liegt in der energetischen Anhebung des Grundzustands für die Lösungsmittelkonfiguration, die für den Ladungstransferzustand optimiert ist.

¹Advanced Photon Source

²DIABN

³Intramolecular charge transfer

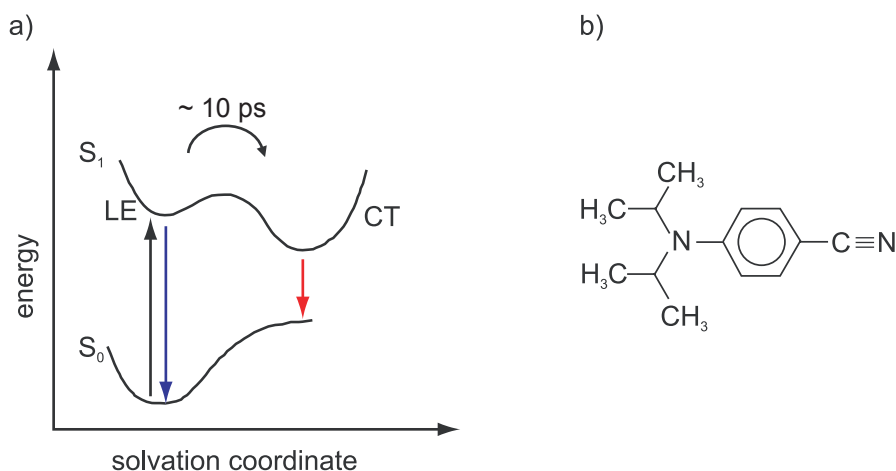


Abbildung 3.1: Duale Fluoreszenz von DIABN. Das Molekül DIABN (schematisch abgebildet in Teil b) zeigt das Phänomen der dualen Fluoreszenz: Unmittelbar nach optischer Anregung (schwarzer Pfeil) in den angeregten Zustand existiert eine Fluoreszenz direkt in den Grundzustand zurück (blauer Pfeil), nach der Reorganisation des Lösungsmittels in einem Zeitbereich von zirka 10 ps fluoresziert das Molekül deutlich rotverschoben (roter Pfeil).

Für die mit dem Ladungstransfer einhergehenden strukturellen Änderungen gibt es verschiedene Modelle, von denen das PICT- (Planar ICT) und das TICT-Modell (Twisted ICT) die meistdiskutierten sind. Das PICT-Modell sagt für den angeregten Zustand nur geringe Strukturänderungen voraus, die alle in der Molekülebene stattfinden. Das TICT-Modell hingegen geht von einer relativen Drehung um 90° zwischen dem Phenylringebene und der Ebene der Diisopropylgruppe aus (Übersicht in [GRR03]). Für eine experimentelle Überprüfung dieser konkurrierenden Modelle sind strukturaufklärende Methoden, wie zum Beispiel Röntgenstrukturanalyse, unabdingbar. Dafür muss das Molekül aber in kristalliner Form vorliegen und es muss den ICT-Zustand auch im Kristall erreichen. Nach dem Nachweis der ICT-Fluoreszenz für DIABN [DDZ01] wurden erste Röntgenmessungen an diesem Molekül durchgeführt [TZ04]. Die Ergebnisse und Interpretationen wurden kontrovers diskutiert und konnten keinen entscheidenden Beitrag zur Aufklärung der Molekülstruktur im angeregten Zustand geben [Kor08].

In weiteren Untersuchungen mit deutlich höherer Zeitauflösung konnten Signaländerungen im Zeitbereich von 10 ps gezeigt werden [Bra07]. Die Änderungen betreffen aber nicht nur die Intensität der Röntgenreflexe, wie man es bei einer Strukturänderung erwarten würde, sondern auch die Transmission durch den Kristall. Außerdem sind die Signaländerungen im Bereich von 10 % bei einer Anregungsdichte von 0,01 %

nicht durch Änderungen in den einzelnen Molekülen zu erklären. Stattdessen wäre eine mögliche Erklärung hierfür ein Solvatationseffekt in der kristallinen Umgebung: Das durch den Ladungstransfer geänderte Dipolmoment des angeregten Moleküls übt eine Kraft auf die umgebenden Moleküle aus, die sich daraufhin (ähnlich zu den Lösungsmittelmolekülen in einer Lösung) neu ausrichten, soweit dies innerhalb des Kristallgitters möglich ist [Bra09]. Dadurch ändert sich die diffuse Röntgenstreuung, was sowohl die Änderungen der Reflektivität, als auch der Transmission erklären würde.

Diese Theorie sagt unterschiedliche Änderungen der Transmission für verschiedene Einfallswinkel voraus, was mit der Röntgen-Streak-Kamera an der APS genauer untersucht werden sollte.

3.1.2 Kristallstruktur von DIABN

Die Kristallstruktur von DIABN wurde 2004 veröffentlicht [Fre04]. In Tabelle 3.1 sind die Strukturdaten aufgelistet. DIABN kristallisiert unabhängig von der Zuchtmethode (siehe Kapitel 4) im monoklinen Kristallsystem. Das heißt, nur der Winkel zwischen der a-Achse und der c-Achse ist mit $92,73^\circ$ nicht rechtwinklig.

Kristallstruktur von DIABN nach [Fre04]	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C12/c1 (Nr. 15)
a-Achse	16,657 Å
b-Achse	14,714 Å
c-Achse	20,725 Å
β	$92,73^\circ$
V	$5073,7 \text{ Å}^3$
Z	16

Tabelle 3.1: Die Kristallstruktur von DIABN. Die Moleküle liegen in der a-b-Ebene und sind in Richtung der c-Achse übereinander gestapelt. Durch den von 90° abweichenden Winkel β sind die Ebenen leicht gegeneinander verschoben. Die Einheitszelle enthält 16 Moleküle.

In Abbildung 3.2 ist ein realer Kristall mit Sicht auf die a-b-Fläche gezeigt. In dieser Ebene liegen die DIABN-Moleküle um etwa 45° zu den Kristallachsen gedreht. Es gibt in dieser vier Moleküllagen, die jeweils um zirka 90° gedreht sind und sich dann wiederholen. In der Abbildung sind die untersten beiden Lagen angedeutet und die Kristallachsen a und b eingezeichnet. Man sieht hierbei, dass die Kanten der Kristalle nicht den Kristallachsen entsprechen, sondern der $[1 \bar{1} 0]$ - und der $[1 1 0]$ -Richtung. Nur an den abgestumpften Ecken treten zu den Kristallachsen parallele Kanten auf.

Wie in der Abbildung angedeutet kann mithilfe der Kanten die Lage der Kristallachsen bestimmt werden. Durch die leicht unterschiedliche Länge der a- und der

b-Achse ist der Winkel zwischen der $[1\bar{1}0]$ - und $[110]$ -Richtung nicht 90° . Dies kann in Mikroskopaufnahmen der Kristalle wiedergefunden werden und zur Ausrichtung verwendet werden. Insbesondere ist damit die Identifizierung der a-b-Ebene leicht möglich, die die Reflexionsebene für die (004)- und (006)-Reflexe darstellt, unter deren Reflexionswinkel die Transmission in [Bra07] gemessen wurde.

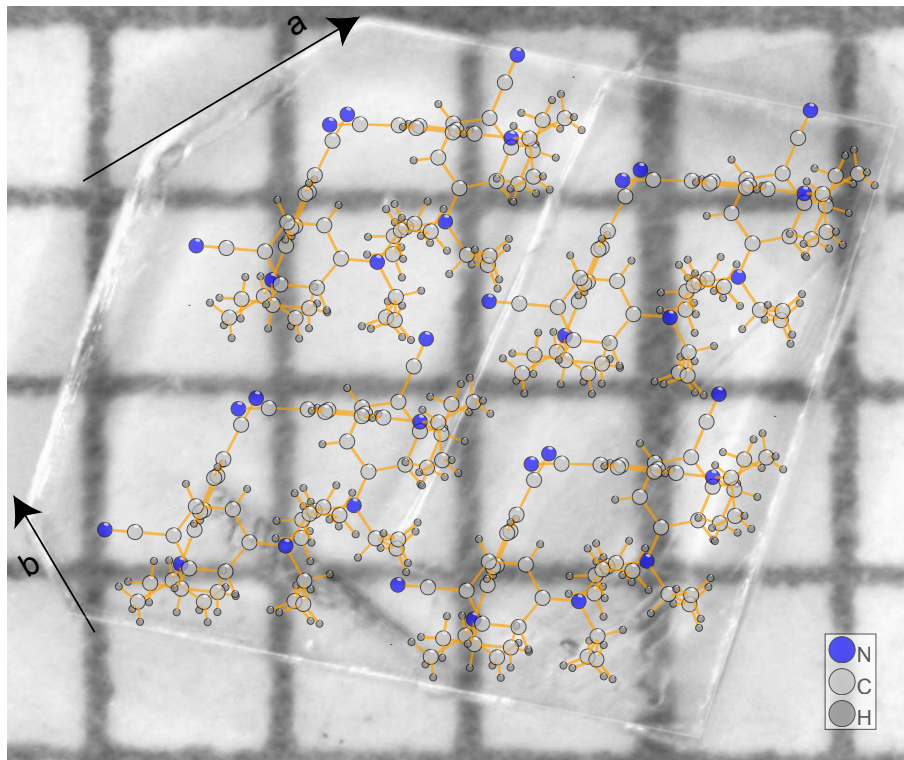


Abbildung 3.2: DIABN-Kristall mit Kristallstruktur. An diesem Kristall kann die Beziehung zwischen makroskopischer Form und mikroskopischer Struktur gesehen werden. Der Kristall aus der Lösungsmittelzucht ist etwa 4 mm mal 4 mm groß und einen halben Millimeter dick. Das Bild ist mit Blick auf die ab-Ebene aufgenommen. Die Kanten entlang der a- und b-Achsen sind nur sehr schwach ausgebildet, stattdessen gibt es Kanten in die $[1\bar{1}0]$ - und $[110]$ -Richtung. Durch diese Verbindung von makroskopischen Größen mit der Kristallstruktur kann der Kristall für das Experiment ausgerichtet werden.

3.2 Aufbau

Für die Messungen an DIABN wurde ein anderer Aufbau verwendet als die in Kapitel 2 beschriebene fs-Röntgenquelle. Im folgenden Abschnitt wird sowohl das Synchrotron als die Strahlung erzeugt beschrieben, als auch das zeitaufgelöste Experiment, bestehend aus Röntgen-Streak-Kamera und Anrege-Arm.

3.2.1 Die Advanced Photon Source

Die Advanced Photon Source wurde 1996 in Argonne in der Nähe von Chicago fertiggestellt. Als Synchrotron der dritten Generation ist sie komplett auf die Bereitstellung von brillanter Röntgenstrahlung für die Forschung ausgelegt [AM00].

Beschleunigung der Elektronen

Die Elektronen werden in mehreren Schritten auf die benötigten relativistischen Geschwindigkeiten beschleunigt. Sie werden von einer Elektronenkanone erzeugt und verlassen diese mit einer Energie von 100 keV. In einem ersten Linearbeschleuniger werden die Elektronen auf 200 MeV, in einem zweiten auf 450 MeV beschleunigt. Sie werden dann, nachdem sie in einem Speicherring gesammelt wurden, in das eigentliche Synchrotron⁴ injiziert. Dieses läuft mit einer Synchrotronfrequenz von 352 MHz und bringt die Elektronen auf ihre endgültige Energie von 7 GeV. Mit dieser Energie gelangen die Elektronen in den Speicherring, wo sie in den Undulatoren die Röntgenstrahlung erzeugen. Die Energieverluste durch die Strahlungserzeugung werden dabei in Radiofrequenzresonatoren ausgeglichen, die mit dem Synchrotron gekoppelt sind [98]. Je nach Größe und Anzahl der verschiedenen Elektronenpakete unterscheidet man verschiedene Betriebsmodi, unter anderem den Hybrid-Modus, der für unsere Experimente genutzt wurde. In diesem Modus gibt es ein Hauptpaket mit einer großen Anzahl von Elektronen und davon zeitlich separiert weitere kleine Elektronenpakete, die in Summe in etwa gleich viel Ladung besitzen wie das Hauptpaket [Bor10].

Parameter der APS nach [Adv08, Bor10]	
Umfang Synchrotron	368 m
Umfang Speicherring	1104 m
Radiofrequenz	352 MHz
Elektronenenergie	7 GeV
Lorentzfaktor	13 700
Umlauffrequenz	271,5 MHz
Bündeldauer (rms, Hybrid-Modus)	50 ps

Tabelle 3.2: Parameter der APS. Die Elektronen werden im Synchrotron auf 7 GeV beschleunigt. Der Speicherring, bestehend aus 40 Sektoren, hat einen Umfang von 1104 m. Beide Ringe werden mit derselben Radiofrequenz betrieben. Die Bündeldauer des Elektronenbündels von 50 ps bestimmt das Zeitfenster der Streakkameramessungen.

⁴Fälschlicherweise werden heute auch Einrichtungen zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung als ganzes als Synchrotron bezeichnet.

3.2.2 Sektor 7 der APS

Als Röntgenquelle für diesen Sektor dient ein Undulator der von 3 keV bis 13 keV durchstimmbar ist. Für weitere Parameter des Undulators siehe [Duf10, Adv08] und zur Funktionsweise von Undulatoren siehe Abschnitt 2.1.4. Die verwendete Strahlung wird durch einen variablen Diamant-Monochromator geführt. Durch Verstimmen des Undulators gegenüber dem Monochromator und über Metallfilter kann die Röntgenleistung variiert werden. Dieser Sektor ist speziell für zeitaufgelöste Messungen bestimmt und mit einem kommerziellen Ti:Saphir-Lasersystem ausgestattet. Es besteht aus einem Oszillator mit einer Repetitionsrate von 87,98 MHz und einem Verstärkersystem mit einer Repetitionsrate von 1 kHz.

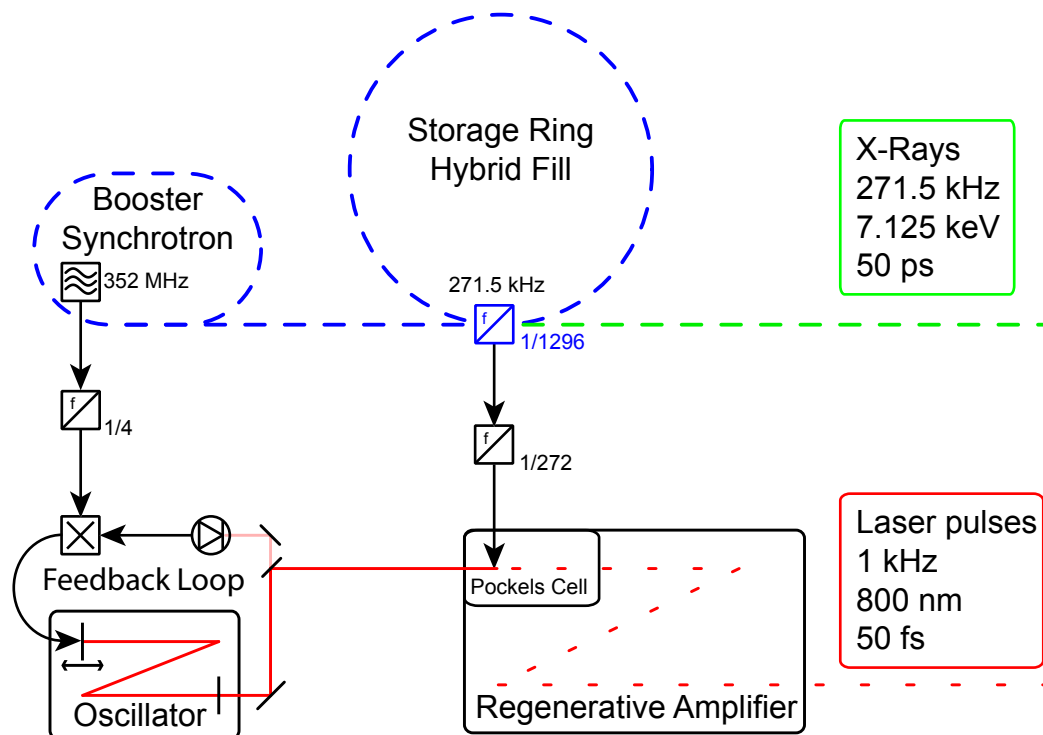


Abbildung 3.3: Schema zur Synchronisierung von Laser und Synchrotron. Der Laser muss auf die Frequenz des Synchrotrons synchronisiert werden. Der Oszillator des Lasers wird auf die Master Clock des Synchrotrons abgestimmt, die für die gesamte APS maßgebend ist. Der regenerative Verstärker des Lasers wird dann auf die tatsächlichen Elektronenpakete im Speicherring abgestimmt mit einer Wiederholrate von einem Kilohertz.

Dieser Laser wird wie in Abbildung 3.3 dargestellt mit der Frequenz des Speicherrings synchronisiert [Cho12]. Die zugrunde liegende Frequenz ist die zentrale APS-Radiofrequenz von 352 MHz, die aus dem Booster-Synchrotron stammt. Diese wird durch einen Frequenzteiler in die Nähe der Oszillatorfrequenz des Lasers von

88 MHz gebracht. Durch eine Rückkopplungsschleife kann ein Jitter von etwa 250 fs erreicht werden [Duf10]. Die Umlauffrequenz der Elektronenpakete im Speicherring von 271,5 kHz wird durch ein Teiler von 1296 erreicht. Im Hybridmodus, der für unsere Experimente verwendet wurde, ist dies zugleich die Repetitionsrate der verwendeten Röntgenstrahlung, da nur das Hauptpaket für die Messungen genutzt wurde. Diese Umlauffrequenz wird auf die Repetitionsrate des Lasers von 1 kHz heruntergeteilt und dazu verwendet, die Blitzlampen des Verstärkersystems zu zünden und mit der Pockelszelle einzelne Laserimpulse des Oszillators auszuwählen und dann zu verstärken.

Bei optimalem Betrieb erhält man so Röntgenimpulse mit einer Dauer von 50 ps und einer Wiederholrate von 271,5 kHz, von denen jeder 272. mit einem Laserimpuls zusammentrifft. Die genaue Verzögerung zwischen den beiden Impulsen kann mithilfe einer Diode bis auf eine Ungenauigkeit von 500 fs (Zeitauflösung des Oszilloskops) eingestellt werden. Von Laserimpuls zu Laserimpuls schwankt die Verzögerung durch den Jitter um etwa 250 fs, sodass der relative Abstand zum Röntgenimpuls genauer als 1 ps festgelegt ist. In Abbildung 3.4 sind diese Zusammenhänge schematisch dargestellt.

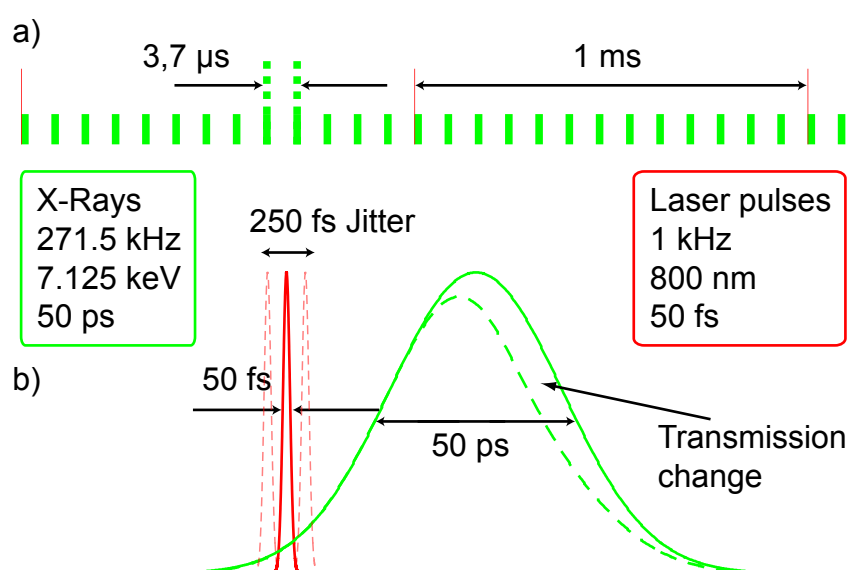


Abbildung 3.4: Schema zur Impulsabfolge. Auf die Probe treffen alle $3,7 \mu\text{s}$ Röntgenimpulse, jeder 272. trifft mit einem Laserimpuls zusammen. Die Laserimpulse mit einer Dauer von 50 fs lösen in der Probe eine Transmissionsänderung aus, die durch den Röntgenimpuls mit einer Dauer von 50 ps detektiert wird. Der relative Jitter zwischen den Laserimpulsen und den Röntgenimpulsen beträgt dabei 250 fs .

3.2.3 Streak-Kamera

Die Laserimpulse werden sowohl zum Anregen der Probe als auch zum Auslösen der Streackkamera benutzt. Der Aufbau der Streackkamera ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Nach dem Durchgang durch das Eintrittsfenster aus Beryllium treffen die

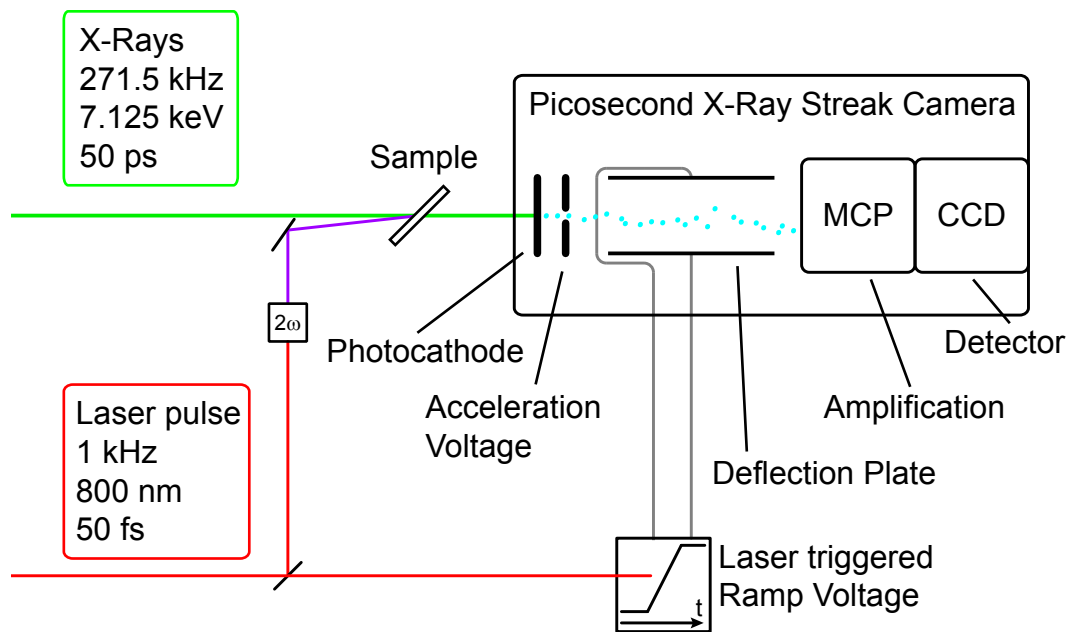


Abbildung 3.5: Aufbau der Röntgen-Streak-Kamera. Die Röntgenstrahlung wird auf der Probe mit den frequenzverdoppelten Impulsen des Lasers überlagert. Die transmittierte Röntgenstrahlung löst in der Photokathode Photoelektronen aus, die in Vorwärtsrichtung beschleunigt werden. Die Spannungsrampe der Ablenkplatten wird vom Laser ausgelöst. Die abgelenkten Elektronen werden in einer Mikrokanalplatte vervielfacht und auf einem CCD-Sensor mit Phosphorschirm detektiert.

Röntgenphotonen auf eine Photokathode aus Cäsiumiodid (CsI). Die entstehenden Photoelektronen werden mit einer Spannung von 5 kV/mm durch einen 10 µm-Schlitz beschleunigt. Danach folgen die Ablenkplatten, die mit einer variablen Ablenkspannung die zeitliche Information in eine räumliche umwandeln [Cho11]. Die Spannungsrampe der Ablenkspannung wird durch einen photoleitenden Schalter⁵ ausgelöst. Durch einen Strahlteiler wird ein Teil des Laserlichts auf einen Galliumarsenidscheibe gelenkt, wodurch diese leitend wird. Durch geeignete Beschaltung der Scheibe wird eine Spannungsrampe erzeugt die eine Zeitauflösung der Streackkamera von zirka

⁵photoconductive switch: PCS

2 ps ermöglicht. Das jetzt breit verschmierte Elektronenpaket fällt auf eine Mikrokanalplatte, die es verstärkt, und danach auf einen Phosphorschirm, der von einer CCD-Kamera abgebildet wird. Zur Eichung wird die Photokathode mit ultrakurzen UV-Laserimpulsen beleuchtet, die relativ zum Auslöseimpuls zeitlich definiert versetzt werden können (in der Abbildung nicht berücksichtigt). Details dazu und der Schaltplan können in [Cho12] gefunden werden.

3.3 Messungen

Bis zu dem von uns durchgeführten Projekt war die Streakkamera nur dazu verwendet worden die zeitliche Struktur der Undulatorstrahlung und damit die Struktur des im Speicherring umlaufenden Elektronenpakets zu untersuchen. Als erstes musste deshalb dieses Experiment zu einem Pump-Probe-Aufbau erweitert werden.

3.3.1 Erweiterung des Streak-Kamera-Aufbaus

Ein Grundproblem bei der Erweiterung des Streakkamera-Aufbaus war, dass durch die Bedingungen des Strahlenschutzes (siehe auch Kapitel 2.3) alles im Aufbau fernsteuerbar konstruiert werden musste. Zusätzlich musste durch Kameratechnik eine möglichst gute Überwachung des Experiments gewährleistet werden.

Da der Probe-Arm bereits für die Charakterisierungsmessungen der Undulatorstrahlung realisiert war, musste nur der Pump-Arm aufgebaut werden. Dafür wurde mithilfe eines BBO-Kristalls die Frequenz des Laserlichts verdoppelt, sodass analog zu [Bra09] die Probe mit Lichtimpulsen mit einer Wellenlänge von 400 nm angeregt werden konnte. Dieses Licht wurde zum Ändern des relativen zeitlichen Abstands zum Röntgenimpuls über eine motorisierte Verzögerungsstrecke geführt und danach möglichst parallel zum Weg des Röntgenimpulses auf die Probe eingestrahlt. Die letzten beiden Spiegel vor der Probe wurden zudem motorisiert um von außen justieren zu können.

Die Probenkristalle mussten in drei Dimensionen verschiebbar gehalten werden um sie korrekt in der Röntgenstrahlung platzieren zu können. Des Weiteren mussten sie um ihre eigene Achse drehbar gehalten werden, damit die richtigen Winkel eingestellt werden konnten. Dies wurde mit weiteren Detektoren, die den Röntgenreflex beobachteten, kontrolliert. Der ganze Aufbau war modular aufgebaut um schnell und reproduzierbar auf- und abgebaut werden zu können. Dies war notwendig, da in der gleichen Strahlzeitperiode ein weiteres Experiment mit einem anderen Aufbau durchgeführt wurde [Ahr11a, Ahr11b].

3.3.2 Messroutine

Die Messung der Transmissionsänderung erforderte viele einzelne Mess- und Eichungsschritte. Der erste Schritt war das Herstellen eines räumlichen Überlapps mithilfe eines CCD-Chips auf dem sowohl Röntgen- als auch Laserstrahlung ein Signal auslösten. Danach folgte die grobe zeitliche Eichung mithilfe einer schnellen Photodiode. Der Laserimpuls wurde dabei zeitlich relativ zum Röntgenimpuls verschoben, bis sich beide am Probenort zeitlich überlagerten. Nach der Translation des Kristalls in die Röntgenstrahlung wurde der richtige Winkel eingestellt, der anhand der reflektierten Strahlung in den (0 0 4)-Reflex kontrolliert wurde.

Nach diesen Voreinstellungen konnten während einer Messung verschiedene Parameter mit Hilfe der EPICS-Software variiert werden. So wurde der zeitliche Abstand zwischen Laser- und Röntgenimpuls systematisch verändert. Dadurch wird das Zeitfenster der Messung erweitert und sichergestellt, dass ein zeitliche Überlapp besteht. Durch Veränderung des Kristallwinkels konnten „rocking curves“ der Kristalle aufgezeichnet werden.

3.3.3 Ergebnisse und Ausblick

Als Ergebnis einer Messung erhielt man ein Bild ähnlich dem in Abbildung 3.6 gezeigten Bildausschnitt. Man sieht hier die von der CCD detektierte, durch den Kristall transmittierte Strahlung. Die Richtung der zeitabhängigen Ablenkung der Elektronen geht hier nach rechts. Mithilfe der Software ImageJ [SRE12] kann man aus dem Bild die zeitaufgelöste Intensitätsverteilung erhalten.

Ziel der Experimente war es, die zeitliche Änderung der Extinktion E zu messen. Diese erhält man nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (Formel 2.9) aus der transmittierten Intensität I und der einfallenden Intensität I_0 :

$$E = \log \frac{I_0}{I} \quad (3.1)$$

Daher muss nicht nur die Intensität I mit ausreichender Genauigkeit von der Streak-Kamera detektiert werden, sondern man benötigt auch die ursprüngliche Intensitätsverteilung des Röntgenimpulses I_0 . Eine Messung bestand folglich aus einer mehrminütigen Messung mit Anregung und einer entsprechend langen Messung ohne Anregung. Damit erhält man einen Graphen wie in Abbildung 3.6. Allerdings traten im Laufe der Strahlzeitperiode einige unvorhergesehene Probleme auf, die im Folgenden beschrieben werden.

Überlagerung der beiden Impulse

Ein Problem dieses Messaufbaus war es, dass keine geeignete Referenzprobe, das heißt eine Probe mit bekanntem, starkem Signal, zur Verfügung stand. Beispiele hierfür sind Laserfarbstoffe in der Spektroskopie. Anhand einer Referenzprobe, hätte sowohl der räumliche Überlapp der beiden Impulse als auch der zeitliche Überlapp

verifiziert werden können. Zwar wurde der räumliche Überlapp mit einer Kamera so genau wie möglich bestimmt, aber durch das Austauschen der Kamera mit der Probe kann die Geometrie leicht verändert worden sein. Im weiteren Verlauf der Messungen stand bei auftretenden Problemen daher auch immer ein fehlender Überlapp zur Diskussion. In Reaktion darauf wurden für die Experimente an der Laserplasmaquelle (siehe Kapitel 2) als erstes Versuche an GaAs vorgenommen. Von diesem Halbleiter ist bekannt, dass er nach Anregung mit 800 nm ein starkes Signal zeigt [Cav01].

Temperatur

Ein weiteres Problem stellte die Erwärmung des Probenkristalls durch die Anregungsimpulse dar. Durch die Erwärmung kam es zu einer Ausdehnung des Kristalls, was auch zu einer Vergrößerung des Netzebenenabstands des ausgewählten (004)-Reflexes führte. Nach der Bragg-Bedingung (Gleichung 2.1) verändert sich dadurch auch der Winkel, unter dem der Reflex auftritt. Dadurch stieg auch die Transmission aufgrund der fehlenden Beugung in den Reflex stark an. Dieser Effekt überlagerte in den ersten Messreihen ein mögliches Signal.

Die einzige Verbesserung, die während der Strahlzeitperiode implementiert werden konnte, war ein fernsteuerbarer Strahlunterbrecher, sodass die Messdauer mit/ohne Anregung auf jeweils wenige Sekunden reduziert werden konnte. Dies reduzierte den Einfluss der Temperatur. Für den Aufbau der Laserplasmaquelle hat diese Erkenntnis wenig Relevanz, da hier mit einer Wiederholrate von 10 Hz gemessen wird, was zu keiner nennenswerten Erwärmung der Probe führen sollte. Desweiteren ist hier die Referenzierung deutlich leichter, da nur die Intensität des Röntgenimpulses gemessen werden muss, nicht seine zeitliche Struktur.

Schädigung der Probe

Im Umgang mit Molekülkristallen ist ein großes Problem immer die Schädigung der Probe sowohl durch die Anregungsimpulse, als auch die Abtastimpulse. Während bei den Messungen von Braun et al. [Bra07] mit einer Plasmaquelle die Schädigung durch die optische Anregung auftrat, war bei diesem Experiment die Röntgenstrahlung ausschlaggebend. Dies lag vor allem daran, dass, obwohl die Messung mit einer Repetitionsrate von 1 kHz durchgeführt wurde, die komplette Röntgenstrahlung mit 271 kHz auf den Kristall gebracht wurde. Es wurde also nur jeder 270. Impuls zur Messung genutzt.

Die Röntgenstrahlung führte im Kristall zu einer gelblichen Verfärbung, die mit einer Verkleinerung des Beugungssignals einherging. Da anzunehmen ist, dass damit auch der gesuchte Transmissionseffekt kleiner wird mussten diese Kristalle ausgetauscht werden. Dies verringerte die Messzeit erheblich, da immer wieder neue Kristalle einjustiert werden mussten und so kaum längere Messungen an einem Kristall möglich waren. Für die Laserplasmaquelle scheint mit der Entscheidung für eine Wiederholrate von 10 Hz ein guter Mittelweg zwischen den Schäden durch die optische Anregung und durch den Abtastimpuls gefunden zu sein.

Zeitaufgelöste Ergebnisse

Bei der in der in Abbildung 3.6 gezeigten Messung konnte ein Großteil dieser Probleme umgangen werden. Wie im Bildausschnitt zu sehen, unterscheiden sich der obere und der untere Teil der Aufnahme stark. Ein Teil der Probe scheint angeregt zu sein, aber es ist zunächst unklar, welcher Teil. Vergleiche mit Bildern ohne optische Anregung legen nahe, dass die Transmission im oberen Teil verändert ist. Es lag also ein nur teilweiser Überlapp zwischen den Anregungsimpulsen und den Abtastimpulsen vor. Man hat also hier Signal und Referenzmessung in einem Bild. Dadurch wurde die Messdauer halbiert was zu weniger Strahlenschäden führte. Ein möglicher Temperatureffekt wirkt auf beide Teile annähernd gleich und kann so durch referenzieren gut ausgeglichen werden.

Eine Auswertung nach Formel 3.1 führt unter der Annahme, dass Signaländerung im oberen und die Referenz im unteren Bereich liegt, zu der in Abbildung 3.6 gezeigten Absorptionsänderung. Die Auswertung wird durch die nichtlineare Verstärkung der Mikrokanalplatte erschwert (zu sehen im rechten Bereich der Messung), die zu deutlich wahrnehmbaren Schwankungen führt. Die gemessene verringerte Transmission steht allerdings im Widerspruch zu den in [Bra07] und [Bra09] gefundenen Änderungen, die eine erhöhte Transmission zeigen.

Diese Justage mit „halbem“ Überlapp konnte nicht wiederholt werden, da die dafür erforderliche Genauigkeit von wenigen Mikrometern nicht erreicht wurde. Es kann durchaus sein, dass Referenz- und Signalbereich vertauscht sind, allerdings gab es keine weitere Möglichkeit dies zu verifizieren.

Ausblick

Zwar konnte die Untersuchungen von Braun et al. [Bra07] nicht weitergeführt werden, doch konnte einige der gestellten Ziele erreicht werden. Der Ausbau der Streak-Kamera zu einem Experiment für zeitaufgelöste Röntgentransmissionsmessungen konnte abgeschlossen werden. Mit der obigen Messung konnte gezeigt werden, dass grundsätzlich zeitaufgelöste Messungen möglich sind. Es konnten viele Erkenntnisse für den Aufbau und die Experimente an der Laserplasmaquelle gewonnen werden.

Die Messungen an DIABN sollte in einer weiteren Strahlzeitperiode an der APS fortgesetzt werden. Mit den Erfahrungen aus dieser Messreihe sind einige Verbesserungen vorgesehen:

- Ein Röntgenchopper soll die nicht benötigte Röntgenstrahlung abblocken. Dadurch kann ein Großteil der Strahlenschäden vermieden werden und eine längere effektive Messdauer erreicht werden.
- Das Problem des Temperatureffekts kann mit einem Laserchopper umgangen werden. Jeder zweite Laserimpuls wird geblockt und der zugehörige Streak mit einer Helmholtzspule auf eine separate Stelle der CCD-Kamera gelenkt. So stehen Signal und Referenz mit geringem Aufwand und ohne thermische Effekte zur Verfügung.

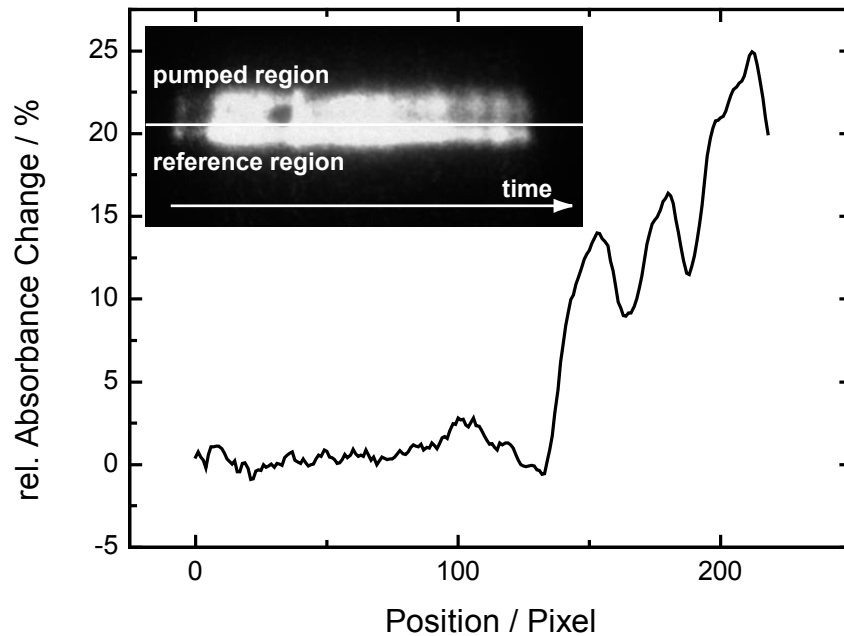


Abbildung 3.6: Messung an DIABN in (0 0 4)-Geometrie. Die Absorptionsänderung die sich aus der im Bildausschnitt gezeigten Messung errechnen lässt. Im Bild und im Graphen sind deutlich die Unregelmäßigkeiten durch die beschädigte Mikrokanalplatte zu sehen.

- Eine Referenzprobe sollte eine Überprüfung des räumlichen Überlapps erlauben.

Die Umsetzung dieser Verbesserungen kann in [Sch14] nachgelesen werden.

4 Kristallzucht

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben werden sowohl für die Untersuchung an der fs-Röntgenquelle als auch an der APS Proben in kristalliner Form benötigt. Nur im Kristall besitzen die Moleküle eine langreichweitige Ordnung, die eine Untersuchung mit Röntgenstrahlung ermöglicht. Zur Züchtung der benötigten Kristalle wurde, aufbauend auf vorhergehenden Arbeiten [Roo06], ein Kristallzuchtlabor errichtet. In diesem Labor können die beiden im folgenden Kapitel erklärten Methoden, Kristallzucht durch Verdampfen des Lösungsmittels und Sublimationszucht, durchgeführt werden.

4.1 Kristallzucht aus Lösung

Die Kristallzucht aus Lösung ist die älteste Form der Kristallzucht: Bereits um 2700 vor Christus wurde diese Methode zur Salzgewinnung genutzt [Cal35]. Eine möglichst hohe Kristallgüte war hier allerdings im Gegensatz zur modernen wissenschaftlichen Kristallzüchtung nicht das Ziel.

4.1.1 Allgemeines

Als Kristallzucht aus Lösung bezeichnet man den Übergang einer gemischten flüssigen Phase in eine reine kristalline Phase und eine gemischte flüssigen Phase. Dabei geht idealerweise nur der gelöste Feststoff in die kristalline Phase über. Tatsächlich werden jedoch in vielen Fällen Lösungsmittelmoleküle in die Kristallstruktur mit eingebaut [Wil88].

Ausgangspunkt ist hierbei eine gesättigte Lösung des gewünschten Stoffes, wobei eine möglichst große Löslichkeit von Vorteil ist [Wil88]. In unserem Versuchsaufbau wird dann unter kontrollierten Bedingungen das Lösungsmittel verdampft, sodass der gelöste Stoff aus der übersättigten Lösung ausfallen muss. Dabei lagern sich die Moleküle nach Bildung der ersten Kristallkeime oder bei Zugabe eines Impfkristalls an den schon vorhandenen Kristallen an. Die eingestellte Verdampfungsgeschwindigkeit sollte dabei proportional zur Oberfläche der wachsenden Kristalle sein [Wil88].

4.1.2 Aufbau

Ein Aufbau zur Kristallzucht in Lösung ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Die Lösung wird in verschiedenen Gefäßen in einen Eksikkator gebracht. Die Form und Größe



Abbildung 4.1: Kristallzucht aus Lösung. Der Exsikkator enthält verschiedene Gefäße zur Kristallzucht. Das verdampfte Lösungsmittel wird mit Stickstoff ausgespült. Der Stickstoffdurchfluss kann dabei mit Durchflussreglern auf die gewünschte Menge eingestellt werden.

der Gefäße bestimmt dabei das Abdampfverhalten des Lösungsmittels. Das verdampfte Lösungsmittel wird über einen möglichst gleichmäßigen Stickstoffstrom aus dem Exsikkator abgeführt. Der Stickstoffstrom wird über einen Durchflussregler¹ eingestellt. Typische Werte sind hier im Bereich von 100 l/min. Der Tisch sollte möglichst schwingungsfrei gelagert sein, um Störungen während der Kristallisation zu vermeiden.

Die Kristalle sollten kurz bevor das gesamte Lösungsmittel verdampft ist geerntet werden. Zum einen steigt zum Ende der Kristallzucht die Konzentration der Verunreinigungen im Lösungsmittel, zum anderen kann bei einem vollständigen Verdampfen des Lösungsmittels der Kristall am Gefäß festkleben, sodass er nicht komplett geborgen werden kann.

4.1.3 Ergebnisse

Mit der Lösungsmittelzucht wurden DIABN-Kristalle für die Messungen an der APS gezüchtet, sowie die α -Form von DCA. Hierbei wurden die benutzten Gefäße, Durchflusssmengen und weitere Parameter variiert.

¹Typ:GFC-17, Hersteller: Aalborg Instruments

DIABN

DIABN wurde in Cyclopentan bis zur Löslichkeitsgrenze gelöst und dann aus verschiedenen Gefäßen kristallisiert. Dabei konnten mit Impfkristallen Kristalle von bis zu 2 cm Kantenlänge geerntet werden. Der Großteil der für die Messungen aus Kapitel 3.3 verwendeten Kristalle hatte Kantenlängen von etwa 5 mm und Dicken um 1 mm. Diese Dimensionen waren ausreichend groß, um die Kristallorientierung zuverlässig festzustellen, gleichzeitig waren die Kristalle klein genug für eine gute optische Qualität. In Abbildung 3.2 ist ein Kristall aus dieser Zucht gezeigt.

α -DCA

Für die Experimente zur Excimerbildung von DCA werden sowohl die α - als auch die β -Form benötigt. Nach [KK66] kann die α -Form durch Lösungsmittelzucht erhalten werden, die β -Form durch Erhitzen der α -Kristalle. Die besten Erfolge konnten bei Zucht aus Benzol erreicht werden, wenn als Gefäß ein Erlenmeyerkolben verwendet wurde. Die erhaltenen Kristalle waren Nadeln mit bis zu 2 mm Breite und maximal 1 cm Länge. Das Umwandeln in die β -Form konnte leider nicht erfolgreich durchgeführt werden, da die Kristalle das Erhitzen nicht überstanden.

4.2 Kristallzucht aus der Gasphase

Eine deutlich modernere Methode zur Kristallzucht stellt die Kristallzucht aus der Gasphase dar. Durch die notwendigen Gefäße und Geräte ist sie meist aufwändiger als andere Kristallzuchtmethoden. Mit der meist größeren Reinheit der erhaltenen Kristalle geht eine deutliche Beschränkung in der Größe einher [Wil88].

4.2.1 Allgemeines

Bei der Kristallzucht aus der Gasphase werden die meist pulverförmigen Ausgangsstoffe durch Erhitzen in die Gasphase gebracht. An anderer Stelle fallen diese Atome oder Moleküle wieder aus und kristallisieren dabei. In unseren Versuchen wenden wir die Sublimationszucht an. Dabei liegt der Ausgangsstoff bereits kristallin vor, allerdings für Messungen ungeeignet als Pulver und oft in einer anderen Kristallform. Der Ausgangsstoff wird auf eine Temperatur T_1 gebracht. Die einzelnen Moleküle sublimieren und gehen in die Gasphase über. Durch Diffusion, Konvektion oder Gassströmung wird das Gas an den Abscheideort gebracht. Hier fällt bei einer niedrigeren Temperatur T_2 das Molekül in die Kristallphase aus. Eventuelle Verunreinigungen mit anderen Dampfdrücken fallen an anderen Orten der Anordnung aus, sodass die Kristalle meist sehr rein sind.

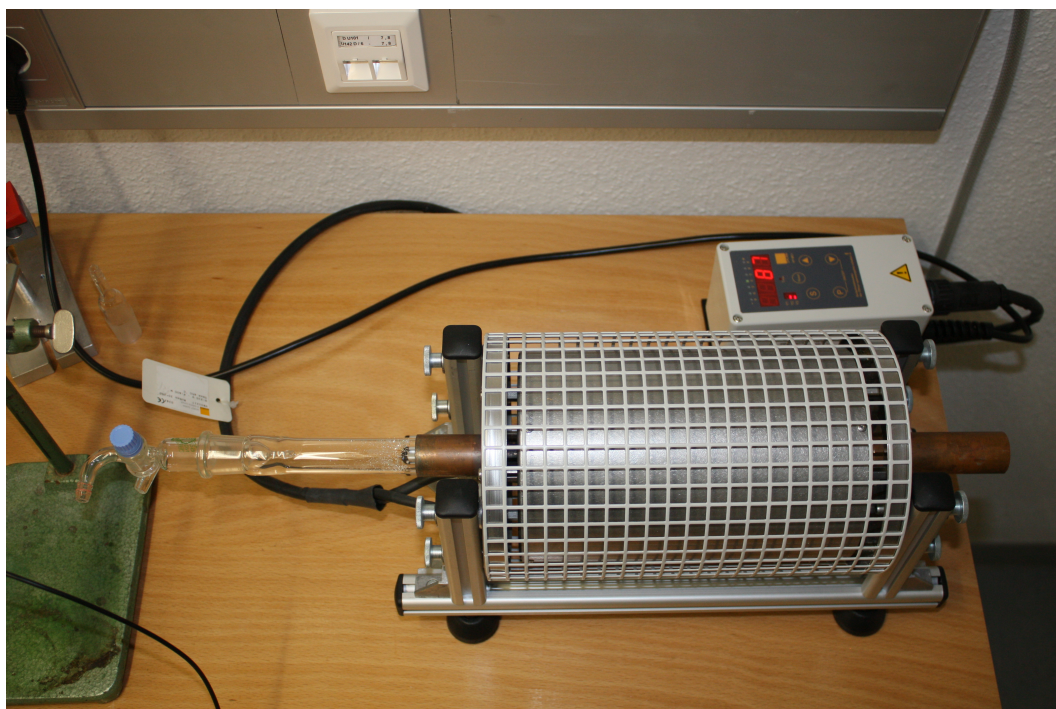


Abbildung 4.2: Kristallzucht durch Sublimation. Die Probe wird in ein Glasrohr gegeben, das wiederum in einen Rohrofen geschoben wird. In dieser Konfiguration ist noch ein Kupferrohr zwischen Glas und Heizung geschoben um den Wärmegradienten zu variieren. Mit der Ansteuerung oben rechts im Bild kann die Temperatur eingestellt werden.

4.2.2 Aufbau

Die in Abbildung 4.2 gezeigte Anordnung ist eine sogenannte Gradientensublimation [SW12]. Die Probe wird dabei in ein Glasrohr gebracht und mit dem Glasrohr in einem Rohrofen plaziert. Von der heißesten Stelle im Zentrum des Ofens fällt die Temperatur graduell bis zum Ende des Rohrs auf Raumtemperatur. Dieser Gradient kann durch die Wahl der Temperatur oder durch das Einbringen eines Kupferrohrs variiert werden. Der Molekültransport kann verändert werden, indem das abgebildete geschlossene Rohr durch eine offene Anordnung ersetzt wird, durch die Stickstoff geleitet wird.

4.2.3 Ergebnisse

In verschiedenen Versuchen wurden DIABN- und β -DCA-Kristalle gezüchtet. Dabei wurden sowohl geschlossene als auch offene Systeme verwendet. Die Temperaturen wurden an das jeweilige Molekül angepasst.

DIABN

Obschon aus der Zucht durch Verdampfen des Lösungsmittels DIABN-Kristalle zur Verfügung standen, wurden weitere Versuche in der Sublimationszucht unternommen. Gute Ergebnisse wurden in einem geschlossenen System mit Temperaturen zwischen 60 °C und 80 °C erreicht. Die daraus erhaltenen Kristalle eigneten sich hervorragend für spektroskopische Untersuchungen, waren aber für Röntgenuntersuchungen zu fragil.

β -DCA

Für die Untersuchung der Excimerbildung wurden Kristalle in der β -Form benötigt. Die besten Ergebnisse wurden dabei in einer offenen Anordnung bei einer Maximaltemperatur von 150 °C erzielt. Der Stickstoff-Durchfluss lag bei 15 l/min, wobei das Gas an der Rohröffnung durch einen Wattebausch geleitet wurde, um Verwirbelungen zu vermeiden. Das in [Kra79] beobachtete Zwillingswachstum konnte auch hier beobachtet werden. Die erhaltenen Kristalle waren nadelförmig mit Längen bis zu 2 cm und Durchmessern von knapp 1 mm.

4.3 Zwei-Kreis-Röntgen-Diffraktometer

Die aus der Kristallzucht gewonnenen Probenkristalle müssen sowohl auf ihre Kristallform, als auch auf ihre Qualität untersucht werden. Dazu dient ein selbstgebautes Zwei-Kreis-Röntgen-Diffraktometer. Es wird auch dazu benutzt, die Kristalle die im fs-Röntgen-Diffraktometer untersucht werden sollen, vorzujustieren, damit möglichst wenig Strahlzeit für die Justage benötigt wird.

Aufbau

Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 4.3 dargestellt. Als Strahlungsquelle dient eine Mikrofokus-Röntgenröhre² mit einer Kupferkathode. Die Beschleunigungsspannung beträgt 20 kV bei einem Anodenstrom von 1 mA, wodurch man ein Spektrum erhält, das von der charakteristischen Kupfer-K α -Linie dominiert wird. Die Fokusgröße beträgt laut Herstellerangabe [Oxf08] weniger als 20 μ m, die effektive Quellgröße ist nach eigenen Messungen jedoch deutlich größer [Del09].

Der Strahlungskonus, der einen Öffnungswinkel von 33° besitzt, wird mit einer variablen Irisblende auf die Probengröße eingeschränkt. Der Aufbau wird dabei so justiert, dass Röntgenquelle, Blende und Goniometerdrehpunkt auf einer Linie liegen. Im Drehpunkt des Zweikreisgoniometers³ kann eine Halterung für Kristalle befestigt werden. Diese kann um einen Winkel ϑ_1 gedreht werden. Auf dem drehbaren Arm (Winkel ϑ_2) ist eine Röntgen-CCD⁴ befestigt. Die Genauigkeit der Einstellung beider Winkel liegt bei 0,001° [Hub13], und ist bei weitem ausreichend für die Untersuchung

²Typ: UltraBright, Hersteller: Oxford Instruments

³Typ: 423, Hersteller: HUBER Diffraktionstechnik

⁴Typ: DY434, Hersteller: Andor Technology

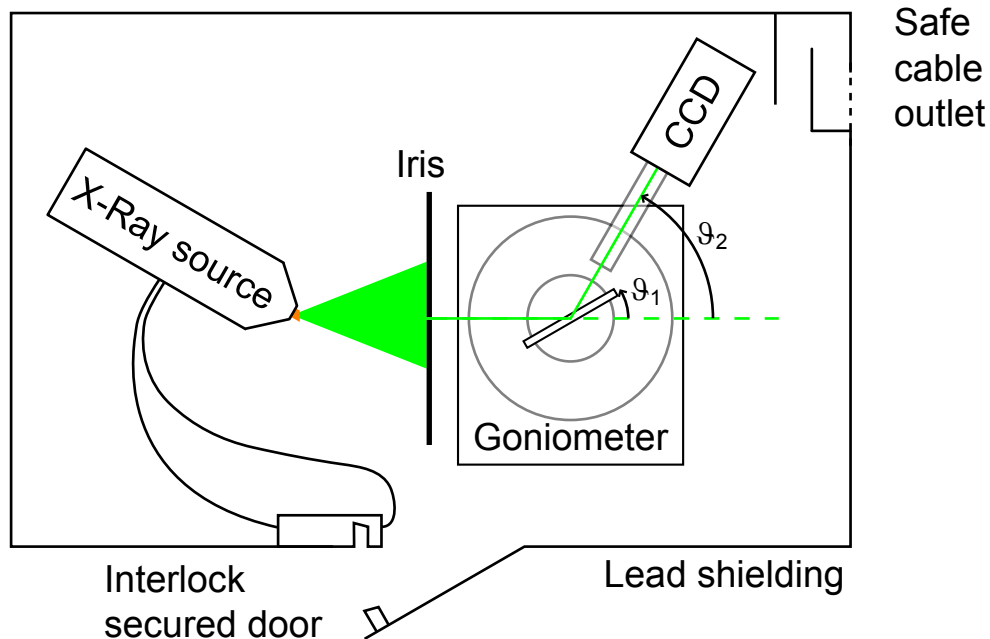


Abbildung 4.3: Zwei-Kreis-Röntgendiffraktometer Das Zwei-Kreis-Röntgendiffraktometer dient für nicht-zeitaufgelöste Messungen und zum Einjustieren der Kristalle für die fs-Röntgenanlage. Als Strahlungsquelle dient eine Mikrofokus Röntgenröhre, deren Strahlung mit einer Irisblende eingeschränkt wird. Der zu untersuchende Kristall ist auf einem Goniometer montiert (ϑ_1). Er beugt die Röntgenstrahlung, die dann mit der CCD-Kamera aufgenommen wird. Die CCD-Kamera ist auf einem schwenkbaren Arm gehalten (ϑ_2). Die Anordnung befindet sich in einem abgeschirmten Bereich, der über eine gesicherte Tür erreicht werden kann.

organischer Kristalle. Die CCD-Kamera hat 1024 x 1024 Pixel mit einer Größe von $13\ \mu\text{m} \times 13\ \mu\text{m}$ [And07].

Sowohl Kamera als auch Goniometer können entweder mit mitgelieferter Software angesteuert werden oder je nach Anwendung über LabView gemeinsam betrieben werden. Das Goniometer kann auch per Hand von der Steuereinheit aus betrieben werden. Der komplette Aufbau ist, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, in einem Abschirmgehäuse platziert.

5 Grundlagen zu den Messungen an DCA

Zum Verständnis der Messungen und der Diskussion der Messergebnisse sind einige grundlegende Kenntnisse der Spektroskopie und Molekülphysik notwendig. Diese sollen im ersten Teil dieses Kapitels kurz dargestellt werden. Der zweite Teil widmet sich dem Phänomen der Excimerbildung und der Literatur über DCA, bevor im dritten Teil die verwendeten Aufbauten und die Probenvorbereitung erläutert werden.

5.1 Grundlagen der Spektroskopie und Molekülphysik

Spektroskopie ist (nach [DA97]) definiert als die Untersuchung von physikalischen Systemen durch die elektromagnetische Strahlung, mit der sie wechselwirken oder die sie erzeugen. In Abbildung 5.1 sind die wichtigsten Wechselwirkungen für diese Arbeit skizziert. Im linken Teil der Abbildung sind der elektronische Grundzustand S_0 und der elektronisch angeregte Zustand S_1 als Parabeln dargestellt. Innerhalb der Parabeln symbolisieren die Querstriche die Schwingungsniveaus der beiden Zustände. Im Ausgangszustand befindet sich das Molekül im Wesentlichen im untersten Schwingungszustand des S_0 -Zustands.

Die Absorption eines Photons kann aus diesem Zustand in verschiedene Schwingungsniveaus des angeregten Zustands stattfinden. Die verschiedenen Energiebeträge, die dafür benötigt werden, sind durch die Länge der Pfeile dargestellt und äußern sich durch Banden im Absorptionsspektrum. Die Wahrscheinlichkeit für die Absorption wird bestimmt durch den Überlapp der Wellenfunktionen der beteiligten Zustände. Damit ergibt sich das hier beispielhaft für DCA gezeigte Absorptionsspektrum im rechten Teil der Abbildung. Die für den Übergang benötigte Energie wird nach rechts immer kleiner. Der Übergang zwischen den Schwingungsgrundzuständen wird als 0-0-Übergang bezeichnet.

Die Fluoreszenz findet nach der Kasha-Vavilov-Regel [Kas50] für die meisten Moleküle aus dem niedrigsten Schwingungszustand des S_1 statt, da die interne Konversion in der Regel schneller stattfindet als die Fluoreszenz. Die Übergangswahrscheinlichkeit bei der Emission ist ebenfalls durch den Überlapp der Wellenfunktionen bestimmt. Für Moleküle deren Grundzustand und angeregter Zustand sich ähneln, zeigt die Fluoreszenz ein spiegelsymmetrisches Spektrum mit dem 0-0-Übergang als Spiegelachse [Par09].

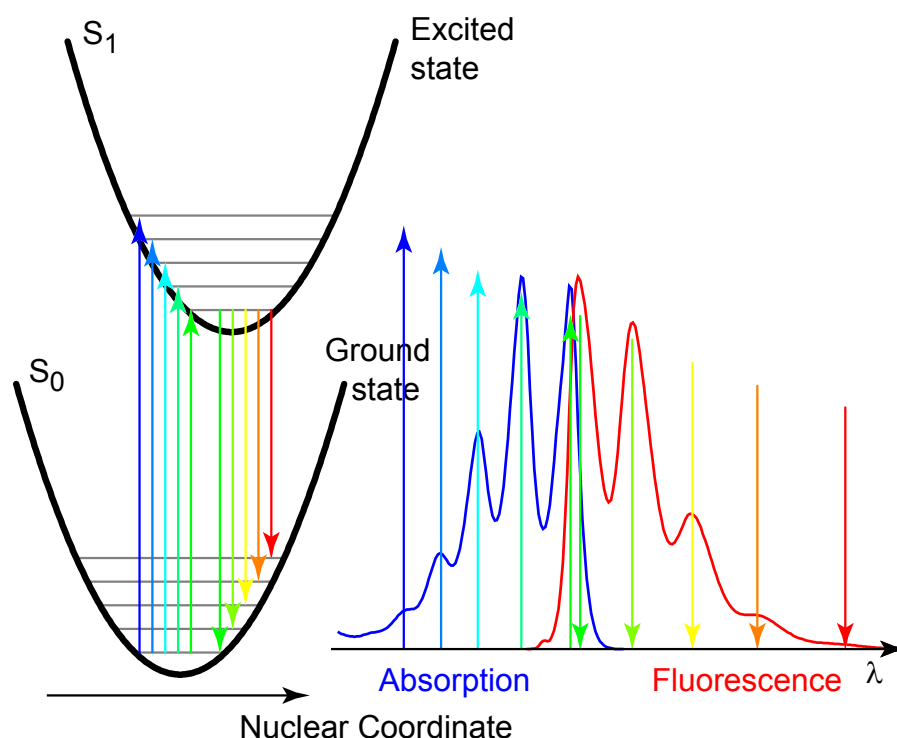


Abbildung 5.1: Absorption und Emission eines Moleküls. Im linken Teil der Abbildung sind der elektronische Grundzustand und der angeregte Zustand als Parabeln dargestellt. Die optischen Übergänge sind durch Pfeile dargestellt, deren Länge und Farbe den Energiebetrag darstellen soll. Im rechten Teil sind das Absorptions- und das Fluoreszenzspektrum von DCA abgebildet. Die einzelnen Schwingungsübergänge sind unterscheidbar.

Wenn zwischen Absorption und Emission keine Energieverschiebung der beteiligten Zustände auftritt, sollte der 0-0-Übergang in der Fluoreszenz bei der gleichen Wellenlänge beobachtet werden. Die leichte Verschiebung zu längeren Wellenlängen, die hier zu sehen ist, wird verursacht von einer Absenkung des S_1 -Zustandes durch Rearrangement des Lösungsmittels (Stokes-Verschiebung [Sto52]).

Die starke Strukturierung des Spektrums, die bei DCA zu sehen ist, hat ihre Ursache in der starren Struktur des Moleküls, das aus drei Kohlenstoffringen besteht. Es gibt daher keine Schwingungen einzelner Bindungen, sondern nur Ringschwingungen, die das ganze Molekül betreffen. Die Schwingungsniveaus besitzen daher einen großen Energieunterschied, der im Spektrum auflösbar ist.

Innerer Filtereffekt

Bei optischen Dichten von mehr als 0,05 tritt der sogenannte innere Filtereffekt auf [Lak10]. Abbildung 5.2 zeigt schematisch die für den primären und sekundären inneren Filtereffekt verantwortlichen Zusammenhänge.

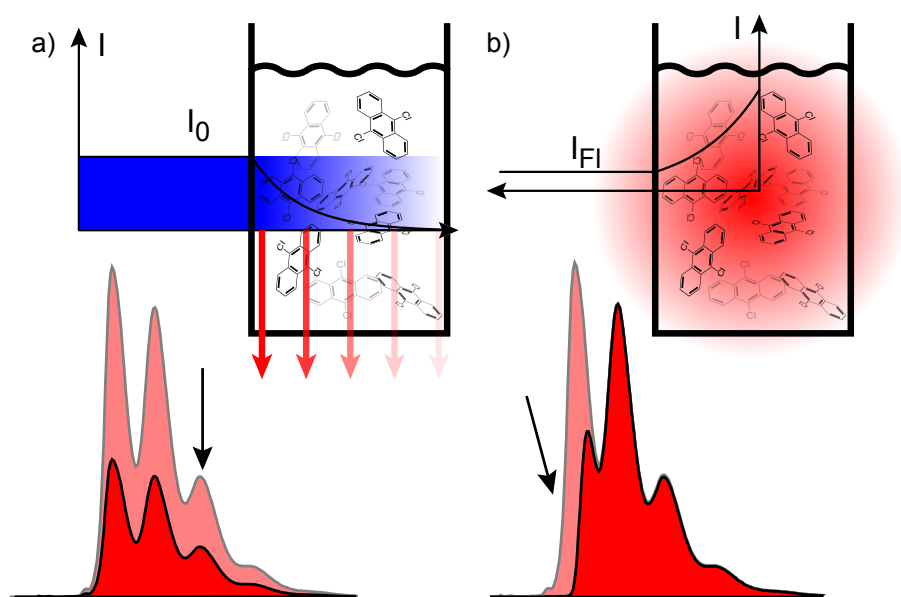


Abbildung 5.2: Primärer und sekundärer innerer Filtereffekt. In Teil a) der Abbildung ist der primäre innere Filtereffekt skizziert: Das Anregungslicht I_0 wird in der dichten Probe absorbiert, sodass bei rechtwinkliger Geometrie die Fluoreszenzintensität von der Konzentration abhängt. Der sekundäre innere Filtereffekt hingegen betrifft das von den Probemolekülen ausgesandte Fluoreszenzlicht, das auf dem Weg zum Detektor durch die Probe selbst reabsorbiert wird. Da dies nur den Überlappungsbereich der Absorptions- und Fluoreszenzspektren betrifft, ändert dies die Form des gemessenen Fluoreszenzspektrums.

- Als **primären inneren Filtereffekt** bezeichnet man die Tatsache, dass bei höherer optischer Dichte das **Anregungslicht** immer stärker absorbiert wird.
- Der **sekundäre innere Filtereffekt** hingegen betrifft das vom Probenmolekül emittierte **Fluoreszenzlicht**, das auf dem Weg zum Detektor ebenfalls absorbiert werden kann.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben lässt sich der innere Filtereffekt nicht immer vermeiden.

In Teil a) der Abbildung ist die Beleuchtung der Probe mit blauem Anregungslicht dargestellt. Bei optisch dichten Proben nimmt die Intensität I des Anregungslichts bei fester Position z nach dem Lambert-Beerschen Gesetz exponentiell mit der Stoffmengenkonzentration c ab.

$$I = I_0 e^{-\varepsilon_\lambda c z} \quad (5.1)$$

ε_λ steht hier für den dekadischen Extinktionskoeffizienten bei der Wellenlänge λ , I_0 für die eingestrahelte Intensität des Anregungslichts. Im gleichen Maß wie das

Anregungslicht nimmt auch die Intensität der Fluoreszenz, dargestellt in rot, ab. Eine Erhöhung der Konzentration verringert also die Fluoreszenzintensität, wenn der Detektor rechtwinklig zur Anregung angebracht ist.

Für sehr dichte Proben mit einer optischen Dichte von mehr als 2 kann der primäre innere Filtereffekt umgangen werden, wenn in einer frontalen Geometrie gemessen wird. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz wird bei dieser optischen Dichte 99 % des Anregungslichts absorbiert, sodass eine weitere Erhöhung der Konzentration kaum noch ins Gewicht fällt. Da das Fluoreszenzlicht aus allen Tiefen zur Gesamtintensität beiträgt ist diese von der Konzentration unabhängig.

Den sekundären inneren Filtereffekt, dargestellt in Teil b) der Abbildung kann man aber auf diese Weise nicht umgehen. Das Fluoreszenzlicht muss auf dem Weg zum Detektor erneut die Probe durchqueren. Hierbei findet wieder Absorption nach dem Lambert-Beerschen Gesetz statt. Für die meisten Wellenlängen der Fluoreszenz ist dabei ε_λ gleich null, sodass keine Absorption stattfindet (rechter Teil des abgebildeten Spektrums). Im Bereich des 0-0-Übergangs ist ε_λ aber größer null, sodass die Intensität in diesem Bereich des Spektrums verringert wird. Daher ändert sich, wie bei den abgebildeten Spektren angedeutet, die Form des Fluoreszenzspektrums [Lak10]. Dies muss bei der konzentrationsabhängigen Betrachtung von Fluoreszenzspektren beachtet werden.

Fluoreszenzlöschung

Ein weiterer Prozess der die Intensität der Fluoreszenz beeinflusst, ist die Fluoreszenzlöschung. Man unterscheidet hier zwischen dynamischer und statischer Fluoreszenzlöschung.

Bei **statischer** Fluoreszenzlöschung bildet sich im **Grundzustand** ein nichtfluoreszierender Komplex mit einem sogenannten Quencher¹, sodass die Anzahl der freien Fluorophore und damit auch die Fluoreszenzintensität verringert wird.

Die Konzentration des freien Fluorophors $[F]$ ist dabei die um die Konzentration des Komplexes $[FQ]$ verringerte Gesamtkonzentration des Fluorophors $[F_0]$:

$$[F] = [F_0] - [FQ] \quad (5.2)$$

Die Konzentration der Komplexe ist über die Assoziationskonstante K_S und den Konzentrationen des Quenchers $[Q]$ und des Fluorophors $[F]$ gegeben:

$$[FQ] = K_S [F] [Q] \quad (5.3)$$

Wenn man diese Beziehung in Gleichung 5.2 einsetzt, erhält man durch Umformen die sogenannte Stern-Volmer-Gleichung für statische Fluoreszenzlöschung [Lak10]:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_S [Q] \quad (5.4)$$

¹engl.: Löscher

Hierbei bezeichnet F_0 die Fluoreszenzintensität ohne den Quencher und F die Fluoreszenzintensität mit Quencher. Man nutzt dabei, dass das Verhältnis der Konzentrationen $[F_0] / [F]$ dem Verhältnis der Intensitäten F_0/F entspricht.

Bei **dynamischer** Fluoreszenzlöschung trifft der Fluorophor dagegen im **angeregten Zustand** auf den Quencher und wird nichtstrahlend deaktiviert.

Man betrachtet dabei die Konzentration der angeregten Fluorophore $[F^*]$ die mit der Rate k_0 abgebaut wird. Bei konstanter Beleuchtung I stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Bildung des angeregten Zustands mit der Rate k_I und dem Zerfall ein:

$$k_I = k_0 [F^*]_0 \quad (5.5)$$

Dabei bezeichnet $[F^*]_0$ die Gleichgewichtskonzentration des angeregten Zustands. Bei Anwesenheit eines Quenchers für den angeregten Zustand ergibt sich ein weiterer Zerfallskanal, nämlich die Bildung eines angeregten Komplexes mit der Rate k_q . Die Bildung ist von den Konzentrationen des Quenchers $[Q]$ und des angeregten Zustands $[F^*]$ abhängig:

$$k_I = k_q [Q] [F^*] + k_0 [F^*] \quad (5.6)$$

Gleichsetzen der beiden Gleichungen 5.6 und 5.5 und auflösen nach F_0/F (wie oben) ergibt die Stern-Volmer-Gleichung für dynamische Fluoreszenzlöschung [Lak10]:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (5.7)$$

Dabei ist die Rate k_0 durch die Lebensdauer $1/\tau_0 = k_0$ ausgedrückt. Man nutzt dabei, dass das Verhältnis der Konzentrationen $[F^*]_0 / [F^*]$ dem Verhältnis der Intensitäten F_0/F entspricht.

Es ist bemerkenswert, dass sowohl statisches als auch dynamisches Quenching die gleiche Abhängigkeit von der Quencher-Konzentration $[Q]$ besitzen. Es ist daher nicht möglich nur Anhand der Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten zu unterscheiden, ob der Komplex im Grundzustand oder im angeregten Zustand gebildet wird.

Das ist nur anhand der Zerfallszeiten möglich. Da statisches Quenching nur den Grundzustand ändert, bleibt für alle Konzentrationen die Zerfallszeit gleich. Bei dynamischem Quenching hingegen wird ein weiterer Zerfallskanal aus dem angeregten Zustand hinzugefügt. Die Verringerung der Fluoreszenz geht hier mit einer Verringerung der Lebensdauern τ einher. Man kann somit in Gleichung 5.7 den Quotienten F_0/F durch τ_0/τ ersetzen.

Zur Untersuchung der Fluoreszenzlöschung wird das Verhältnis F_0/F gegen die Quencherkonzentration aufgetragen. Man spricht hierbei von einer Stern-Volmer-Auftragung (siehe auch Abbildung 5.3 a). Für jede der beiden Arten der Fluoreszenzlöschung ergibt sich hier ein linearer Zusammenhang. Bei der Auftragung von

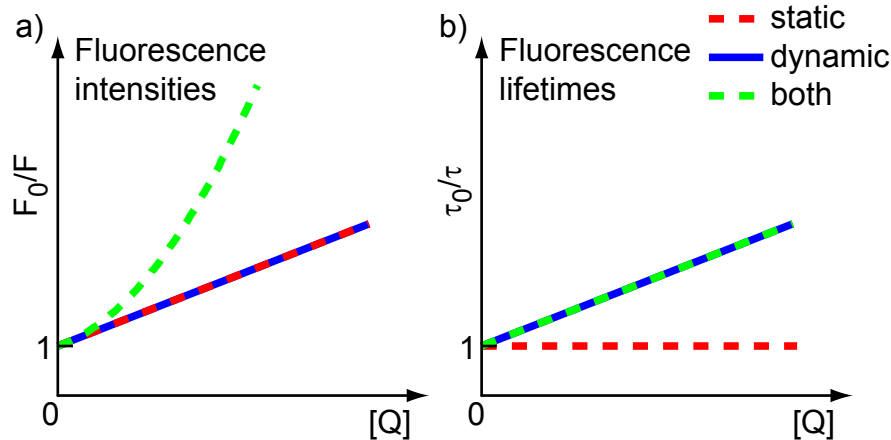


Abbildung 5.3: Typische Stern-Volmer-Auftragungen. In Teil a) ist das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten gegen die Quencher-Konzentration aufgetragen. Für statisches oder dynamisches Quenching ergibt sich ein linearer Zusammenhang, für die Kombination daraus ein quadratischer. In Teil b) ist das Verhältnis der Lebensdauern aufgetragen. Statisches Quenching beeinflusst die Lebensdauer nicht, während sich für dynamisches und die Kombination ein lineares Verhalten ergibt.

τ_0/τ ergibt sich für dynamisches Quenching erneut ein linearer Zusammenhang mit der Konzentration, für statisches Quenching eine Konstante (Abbildung 5.3 b).

Bei einem gleichzeitigen Auftreten von statischer und dynamischer Fluoreszenzlöschung muss die Gleichung modifiziert werden und hängt dann in zweiter Ordnung von der Konzentration ab, was auch bedeutet, dass in der Auftragung der Intensitäten ein quadratisches Verhalten zu sehen ist. Bei der Auftragung der Lebensdauern hingegen bleibt ein linearer Zusammenhang (siehe auch Abbildung 5.3).

5.2 Excimerbildung in DCA

Das in dieser Doktorarbeit untersuchte Molekül DCA gehört zur Gruppe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Diese Molekülgruppe besitzt ein breites Einsatzgebiet unter anderem in der Fluoreszenzmikroskopie [Grü08, SI10] und für FRET-Anwendungen als Donor oder Akzeptor [BKP10, Mal04]. Speziell der Fluorophor Pyren wird allgemein als Marker und als Sonde für die Lösungsmittelpolarität genutzt [BPN11]. Aufgrund ihrer hohen Quantenausbeute werden PAKs auch als Emmitter für OLED-Anwendungen genutzt [MBB10].

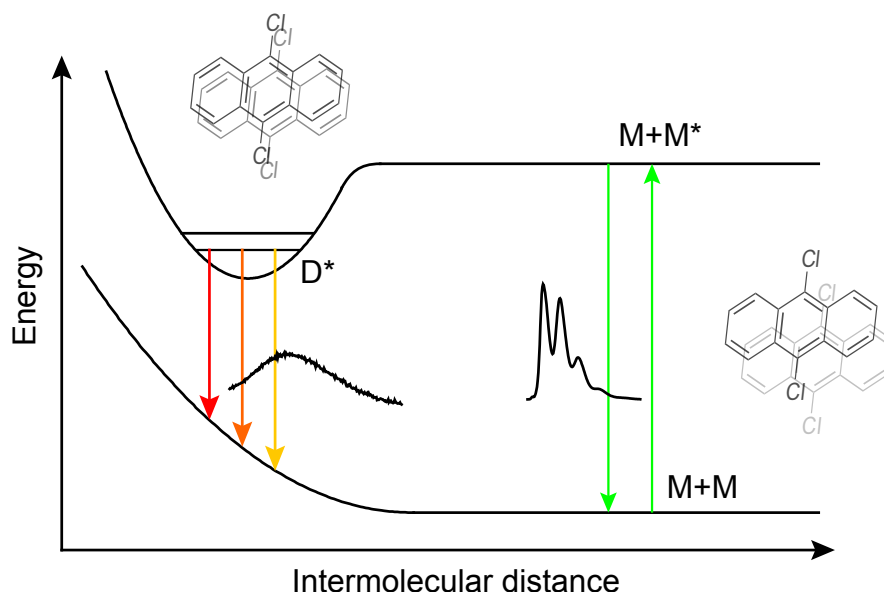


Abbildung 5.4: Schema zur Excimerbildung. Bei der Bildung eines Excimers wird ein einzelnes Molekül M durch Absorption eines Photons in den angeregten Zustand M^* gebracht. Von hier kann es entweder wieder direkt in den Grundzustand zerfallen oder bei Annäherung an ein zweites Molekül ein angeregtes Dimer D^* bilden. Wenn es im Grundzustand keinen gebundenen Zustand gibt, zerfällt das Dimer sofort nach dem Übergang in den Grundzustand wieder.

Das Phänomen der Excimerbildung² wurde für PAKs über viele Jahrzehnte und mit vielen verschiedenen Methoden untersucht. In Abbildung 5.4 ist der Vorgang der Excimerbildung schematisch dargestellt. Als Reaktionskoordinate ist hier im Gegensatz zu Abbildung 5.1 der intermolekulare Abstand zweier Moleküle aufgetragen. Für große Abstände beeinflussen sich die beiden Moleküle weder im Grundzustand ($M+M$), noch wenn sich eines im angeregten Zustand befindet ($M+M^*$). Die Fluoreszenz ist wie in Abbildung 5.1 strukturiert und spiegelsymmetrisch. Bei einer weiteren Annäherung durch Diffusion oder gesteuerte Prozesse können die beiden Moleküle jedoch ein Dimer im angeregten Zustand D^* bilden, das durch den Energiegewinn beim Überlapp ihrer π -Elektronensysteme stabilisiert wird. Die spezielle Form, die in der Abbildung angedeutet ist, wird aus naheliegenden Gründen Sandwich-Dimer genannt. Im Grundzustand ist das Potential für diesen Molekülabstand aufgrund der normalen Abstoßung der Elektronenorbitale aber repulsiv, sodass das Dimer nach der Fluoreszenz wieder in zwei einzelne Moleküle ($M+M$) zerfällt. Die Fluoreszenz ist aufgrund der großen Energieunterschiede innerhalb des repulsiven Potentials sehr breitbandig und unstrukturiert.

²von engl.: *excited dimer*

Kristallstruktur von DCA	α nach [Tro86]	β nach [Kra79]
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/a$	$P\bar{1}$
a-Achse	7,041 Å	3,873 Å
b-Achse	17,950 Å	8,585 Å
c-Achse	8,613 Å	16,727 Å
α	90°	102,38°
β	102,97°	95,3°
γ	90°	97,17°
V	1060,8 Å ³	534,89 Å ³
Z	4	2

Tabelle 5.1: Die Kristallstrukturen von DCA. Die α -Struktur wurde erstmalig von Trotter [Tro59] beschrieben. Kuwano und Kondo [KK66] konnten die β -Struktur aufklären. Beide Strukturen wurden später mit höherer Präzision gemessen [Tro86, Kra79].

Die Excimerbildung in Lösung wurde das erste mal für Pyren beobachtet [FK54, FK55]. Aus temperaturabhängigen spektroskopischen Untersuchungen von Pyren-Einkristallen leiteten Birks und Kazzaz [BK68] ein Schema für die potentielle Energie her, das den Prozess der Excimerbildung im Festkörper erklären konnte und zusammen mit Dauerstrichröntgenmessungen erlaubte, die Strukturänderungen bei der Excimerbildung zu bestimmen. Unter der Annahme von harmonischen Potentialen und dem Franck-Condon-Prinzip wurde der intermolekulare Abstand auf 3,53 Å (Grundzustand) beziehungsweise 3,37 Å (Excimer) abgeschätzt. Neben dem als Prototypen dienenden Pyren (siehe auch [Lak10]) zeigen auch weitere aromatische Moleküle ähnliches Verhalten [Yag08].

Die Strukturänderungen bei der Excimerbildung wurde nicht zeitaufgelöst mit Röntgenmethoden untersucht. Ein Problem dabei ist, dass PAKs wie Pyren dazu nur bedingt geeignet sind, da sie aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Da aber, wie in Kapitel 2 beschrieben, die Anzahl der Elektronen eines Atoms entscheidend ist für die Stärke der Röntgenbeugung, ist die Beugungsintensität hier relativ schwach. Besser eignen sich dafür Moleküle wie DCA, die noch mit schwereren Atomen substituiert sind. In Abbildung 5.5 sind die beiden Kristallformen, α und β , abgebildet. Das Molekül selbst besteht aus drei linear angeordneten Benzolringen, an deren mittlerem die beiden Chloratome angebunden sind³. Das Molekül kristallisiert zwar in zwei verschiedenen Kristallsystemen (siehe Tabelle 5.1), die Anordnung der Moleküle im Kristall ist aber sehr ähnlich. In beiden Kristallen liegen die einzelnen Moleküle in

³Die Positionsnummerierung folgt für Anthrazene nicht dem Standard, sondern ist in der IUPAC Regel A-22.5 festgelegt [IUP79].

Stapeln übereinander, in α -DCA sind die einzelnen Moleküle aber um ungefähr 60° gegeneinander verdreht, was in Abbildung 5.5 auf der linken Seite zu sehen ist.

In β -DCA hingegen liegen die Moleküle parallel übereinander, nur leicht aus der Stapelebene verkippt. Es existieren in β -DCA zwei dieser Molekülstapel mit unterschiedlichen Molekülabständen von $3,52 \text{ \AA}$ beziehungsweise $3,48 \text{ \AA}$.

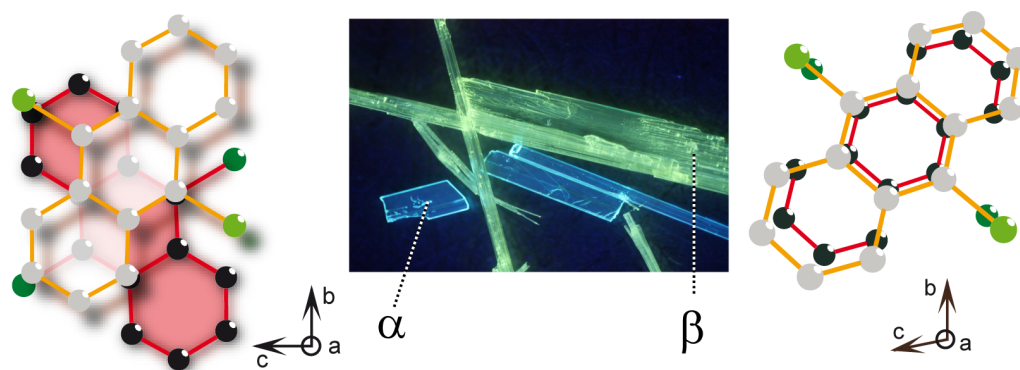


Abbildung 5.5: α - und β -Form von DCA. In der α -Form von DCA sind die Moleküle stapelförmig angeordnet, allerdings ist jedes zweite Molekül um zirka 60° gedreht. In β -DCA hingegen sind die Moleküle im Stapel fast perfekt zueinander ausgerichtet. Die Kristallformen können bei Belichtung mit UV-Licht leicht anhand ihrer Fluoreszenz unterschieden werden.

Diese unterschiedliche Struktur führt zu unterschiedlichen spektroskopischen Eigenschaften der beiden Kristallformen: Während die α -Form eine blaue, leicht strukturierte Emission mit einer kleinen Stokes-Verschiebung zeigt, hat die β -Form eine breite, unstrukturierte und rotverschobene Emission. Anhand dieser Fluoreszenz können die beiden Kristallformen leicht unterschieden werden, wenn man sie mit UV-Licht beleuchtet, wie in Abbildung 5.5 zu sehen ist. Die beiden Spektren sind in Abbildung 7.1 abgebildet.

DCA wurde von der Gruppe von H.C. Wolf mit zeitaufgelösten Methoden untersucht [Kra82, Lud82, May81]. Sie erhielten für β -DCA zeitaufgelöste Daten zu Excimerbildung und -zerfall in Abhängigkeit von der Temperatur durch Fluoreszenzmessungen. Allerdings waren ihnen aufgrund der beschränkten Zeitauflösung die schnellen Prozesse bei Raumtemperatur nicht zugänglich. Außerdem konnten sie keine zeitaufgelösten Absorptionsmessungen vornehmen. Während für die β -Form das Vorhandensein von Excimern allgemein akzeptiert ist, gibt es dafür in der α -Form kaum Anhaltspunkte. Allerdings sind in zwei Veröffentlichungen Indizien dafür gefunden worden [FFM94, ŽJD83]. Über DCA-Moleküle in Lösung sind nur die grundlegenden spektroskopischen Eigenschaften, wie zum Beispiel die Quantenausbeute bekannt [Sal75]. Es gab bisher keine zeitaufgelösten Untersuchungen im Pikosekundenbereich. Durch Kombination der am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik vorhandenen experimentellen Möglichkeiten soll hier ein umfassender Überblick geschaffen werden.

5.3 Verwendete spektroskopische Methoden

Zur Klärung der noch offenen Fragen zur Excimerbildung an DCA wurden verschiedene Proben, sowohl kristallin als auch in Lösung mit stationären und zeitaufgelösten Methoden untersucht.

5.3.1 Probenvorbereitung und stationäre Spektroskopie

Die in der Kristallzucht (siehe Kapitel 4) gewonnen Kristalle werden auf Aluminiumplatten geklebt. Diese Platten haben jeweils ein Loch, dessen Durchmesser kleiner ist als die Breite des Kristalls. So ist für die Absorptionsmessungen sichergestellt, dass das gesamte Licht das durch die Öffnung den Detektor erreicht, auch zwingend den Kristall passiert hat.

Zur Beobachtung der Excimerbildung in DCA-Lösungen wurden sehr hohe Konzentrationen benötigt. Hierfür wurde eine gesättigte Lösung in Benzol bei 60 °C erstellt. Die flüssige Phase erreichte eine Konzentration von etwa 0,2 M. Von dieser Stammlösung wurden durch mehrmaliges Verdünnen im Verhältnis eins zu zwei weitere Proben erstellt. Die genaue Konzentration kann nicht angegeben werden, da durch das Verdampfen des Lösungsmittels bei 60 °C die Konzentration ständig zunimmt, wohingegen das Ausfallen von DCA-Molekülen an nicht vorgeheizter Laborausrüstung die Konzentration wiederum senkt. Für die Messungen wurden Quartz-Küvetten mit einer Schichtdicke von einem Millimeter verwendet, die durch Kontakt mit einem temperierbaren Kupferblock auf der Temperatur von 60 °C gehalten wurden.

Da aus der temperierten Lösung beim Kontakt mit einer Pumpe sofort DCA ausgefallen wäre, wurde auf einen Probenkreislauf verzichtet. Stattdessen wurde aus einem 0,5 mm dicken Stahldraht ein Magnetrührer erstellt, der mit Teflon ummantelt und magnetisiert wurde. Zum Rühren wurde ein Neodymmagnet außerhalb der Küvette angebracht, der auf der Achse eines Getriebemotors befestigt war. Details hierzu können in [Him12] gefunden werden.

Die Dauerstrichmessungen wurden mit einem UV/Vis-Spektralphotometer⁴ bei einer Schichtdicke von 1 mm für dünne Lösungen und 50 µm für konzentrierte Lösungen aufgenommen. Die Fluoreszenzspektren wurden in front-face-Geometrie mit einem Fluoreszenzspektrometer⁵ aufgenommen.

5.3.2 Streak-Kamera

Für zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen steht eine kommerzielle Streak-Kamera⁶ zur Verfügung. Abbildung 5.6 zeigt den Aufbau schematisch. Das Lasersystem⁷ wird zum

⁴Perkin-Elmer, Lambda 750

⁵Horiba, Fluorolog 3

⁶C5680-24 C von Hamamatsu

⁷Clark MXR-CPA-2001

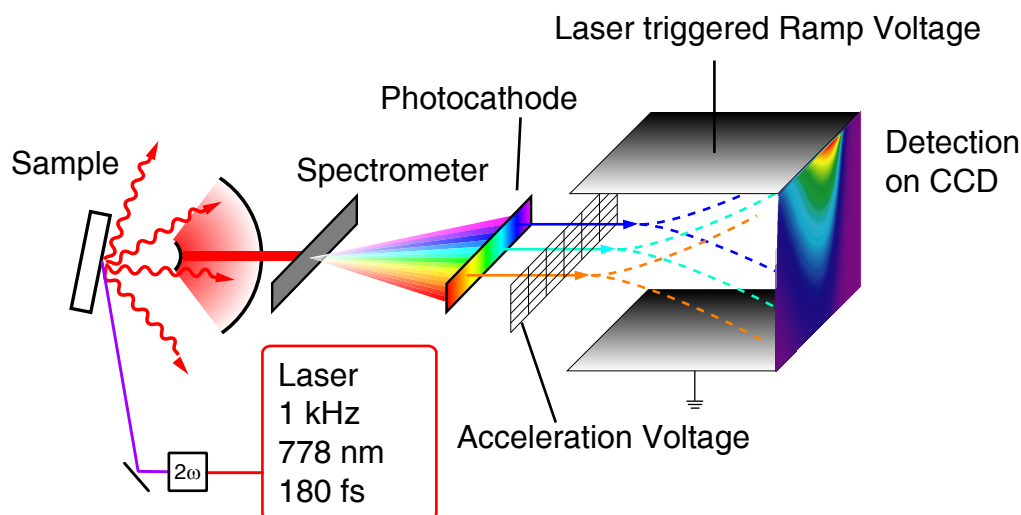


Abbildung 5.6: Aufbau der Fluoreszenz-Streak-Kamera. Die Probe wird durch frequenzverdoppeltes Laserlicht angeregt. Die entstehende Fluoreszenz wird aufgesammelt und im Spektrometer dispersiert. Die Photonen lösen in der Photokathode Elektronen aus, die durch eine Gitterelektrode beschleunigt werden. An den darauf folgenden Ablenkplatten wird eine Spannungsrampe angelegt, was dazu führt, dass die Elektronen in Abhängigkeit des Zeitpunkts unterschiedlich weit abgelenkt werden. Auf der CCD werden die Elektronen nach Verstärkung in einer Mikrokanalplatte und Umwandlung in sichtbares Licht detektiert.

Anregen der Probe verwendet. Die Laserimpulse mit einer Wellenlänge von 778 nm werden mithilfe eines BBO-Kristalles⁸ frequenzverdoppelt auf eine Wellenlänge von 389 nm. Mit der Laserrepetitionsrate von 1 kHz wird die Probe in front-face-Geometrie angeregt, wobei das Lichtbündel eine Fläche von etwa 1 mm mal 2 mm hat.

Das Fluoreszenzlicht wird mit einer Cassegrain-Optik ($NA = 0,5$, $f = 13$ mm) oder einem Achromaten ($f = 80$ mm) aufgesammelt und kollimiert. In beiden Fällen wird das Licht mit einer weiteren Linse auf den Eintrittsspalt des Spektrometers⁹ ($f = 300$ mm, 50 Linien /mm) fokussiert. Die Einstellung der Schlitzbreite bestimmt dabei die Wellenlängenauflösung. Für die Kristalle konnten dabei etwa 7 nm erreicht werden, für die deutlich stärker fluoreszierenden Lösungen 2 nm, genaueres dazu in [Neh12].

⁸ β -Bariumborat

⁹Princeton Instruments, Acton SP2356

Die Fokalebene des Spektrometers wird auf die Photokathode des eigentlichen Streak-Kamera-Systems abgebildet. Hier werden Photoelektronen ausgelöst und beschleunigt. Diese Elektronen bewegen sich dann zwischen zwei Ablenkplatten, an die eine zeitlich variable Rampenspannung angelegt wird. Durch die unterschiedliche Ablenkspannung zu unterschiedlichen Zeitpunkten wird erreicht, dass der Auftreffort auf dem Detektorsystem mit dem Emissionszeitpunkt verknüpft ist. Die Elektronen werden dann mithilfe einer Mikrokanalplatte vervielfacht und durch einen Phosphorschirm wieder in sichtbares Licht umgewandelt. Eine CCD-Kamera¹⁰ nimmt dann ein zweidimensionales Bild der Intensitätsverteilung auf, deren vertikale Achse den Zeitverlauf darstellt, die horizontale die Wellenlängenverteilung.

Durch Variation der Spannungsrampe in der Streak-Kamera kann das Zeitfenster für die Messungen zwischen 124 ps und 32,3 ns eingestellt werden. Die maximal erreichbare Zeitauflösung liegt für das kürzeste Zeitfenster bei zirka 3,5 ps, hierfür muss allerdings nachträglich eine Korrektur bezüglich des elektronischen Jitters durchgeführt werden. Weitere Beschreibungen dieses Aufbaus können in [Neh12, Rys11, Her12, Led14] gefunden werden.

5.3.3 Transiente Absorptionsspektroskopie

Die in den Kapiteln 6 und 7 gezeigten Absorptionsmessungen wurden mit dem in [Her12] detailliert beschriebenen Aufbau aufgenommen. Er soll anhand der schematischen Zeichnung in Abbildung 5.7 hier nur kurz erklärt werden. Als Lichtquelle für dieses Experiment dient ein kommerzielles CPA-Lasersystem der Firma Spectra Physics. Es besteht aus dem Oszillator „Tsunami“ und dem Verstärkersystem „Spitfire Pro“, sowie den zugehörigen Pumplasern. Im Tsunami werden dabei mithilfe eines Ti:Saphir-Kristalls bei einer Wiederholrate von 82 MHz Lichtimpulse mit einer Dauer von zirka 100 fs bei 790 nm erzeugt. Diese werden in einem Gitterexpander gestreckt und nach Auswahl durch eine Pockelszelle im regenerativen Verstärker durch einen weiteren gepumpten Ti:Saphir-Kristall geschickt und dabei verstärkt. Nach der erneuten Komprimierung stehen Lichtimpulse mit 3,5 mJ pro Impuls bei einer Wiederholrate von 1 kHz und einer Impulsdauer von 100 fs zur Verfügung.

Nach der Aufteilung der Lichtimpulse mit einem Strahlteiler werden aus ihnen mit verschiedenen Verfahren der Frequenzkonversion die passenden Anreg- und Abtastimpulse für die jeweilige Probe erzeugt. Als Anregewellenlänge für die Messungen im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde 400 nm ausgewählt. Diese Wellenlänge kann erreicht werden, wenn in einem BBO-Kristall die zweite Harmonische der Fundamentalfrequenz erzeugt wird¹¹. Durch dielektrische Spiegel, die nur bei der gewünschten Wellenlänge reflektieren, wird im weiteren Verlauf das unerwünschte Licht der Fundamentalen unterdrückt.

¹⁰Hamamatsu C9300-508

¹¹engl.: Second Harmonic Generation - SHG

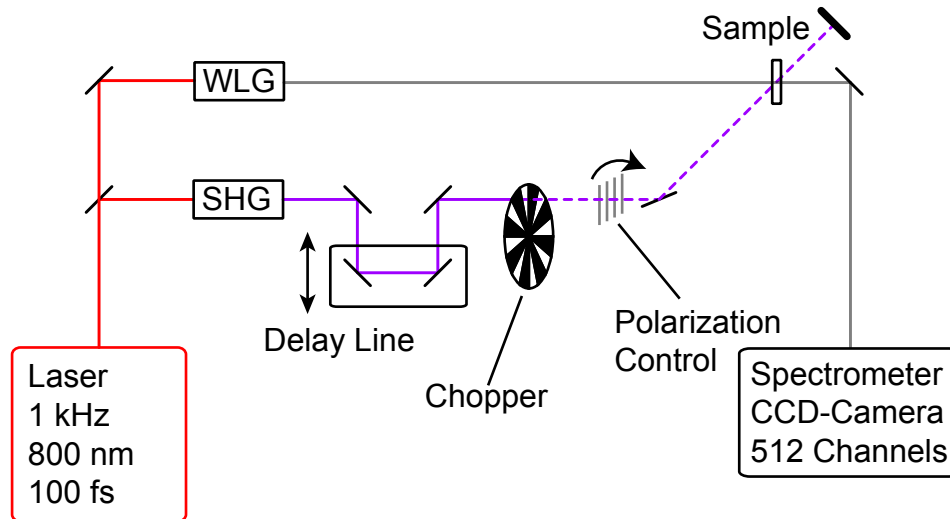


Abbildung 5.7: Aufbau des Experiments für transiente Absorptionsmessungen. Ein Teil des Laserlichts wird zur Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) verwendet. Das frequenzverdoppelte Licht wird über einen Verzögerungstisch geführt, bevor jeder zweite Lichtimpuls blockiert wird. Mit einem Polarisator und einer $\lambda/2$ -Platte können Polarisation und Intensität kontrolliert werden. In der Probe wird der Anregeimpuls mit dem Abtastimpuls, bestehend aus in CaF_2 erzeugtem Weißlicht, überlagert. Das transmittierte Weißlicht wird nach einem Spektrometer mit einer CCD-Kamera detektiert.

Die Lichtimpulse werden danach über eine variable Verzögerungsstrecke geschickt, mit der der zeitliche Abstand zwischen Anrege- und Abtastimpuls verändert werden kann. Ein Lichtzerhacker blockiert daraufhin jeden zweiten Laserimpuls zur Referenzierung. Anschließend kann mit einer $\lambda/2$ -Platte die Polarisation gedreht werden und mit einem Polarisator eingestellt werden. Durch die entsprechende Kombination dieser zwei Elemente kann jede Polarisation mit beliebiger Impulsenergie eingestellt werden. In den Messungen in Lösung wurde der magische Winkel [Lak10] zur Vermeidung rotationsbedingter Intensitätsänderungen verwendet, bei Messungen in Kristallen wurden Anrege- und Abtastimpuls mit paralleler Polarisation verwendet. Die Intensität auf der Probe wurde dabei zwischen 340 nJ (Kristall) und 60 bis 120 nJ (Lösung) variiert.

Zur Erzeugung der Abtastimpulse wird ein kleiner Teil des Lichts bei 790 nm in eine CaF_2 -Scheibe fokussiert, wobei ein Weißlichtkontinuum erzeugt wird [Hub01]. Der

Anrege- und der Abtastimpuls werden in der Probe fokussiert und überlagert, wobei der Bündeldurchmesser des Abtastimpulses deutlich kleiner ist ($50\text{ }\mu\text{m}$ im Vergleich zu $150\text{ }\mu\text{m}$). Das Abtastlicht wird daraufhin in einem Spektrometer dispergiert und von einer Diodenzeile¹² detektiert. In dieser Anordnung kann eine spektrale Auflösung von $1,4\text{ nm}$ erreicht werden [Her12]. Der messbare Zeitbereich erstreckt sich auf $3,5\text{ ns}$ mit einer Zeitauflösung von etwa 100 fs .

¹²Hamamatsu S3902-512Q

6 Messungen an DCA in Benzol

In diesem Kapitel werden die Messungen an 9,10-Dichloroanthracen in Benzol beschrieben. In diesem Lösungsmittel können, bei hohen Temperaturen von etwa 60 °C, die höchsten Konzentrationen erreicht werden. Hohe Konzentrationen ermöglichen erst die Untersuchung einer möglichen Excimerbildung. Die Experimente folgen den in Kapitel 5.1 beschriebenen spektroskopischen Methoden. Die wesentlichen Teile dieses Kapitels sind in [Led14] veröffentlicht.

6.1 Stationäre Charakterisierung

Als Grundlage der späteren Untersuchungen wird zunächst mit stationärer Spektroskopie ein möglichst erschöpfender Satz an Informationen über die Probe gewonnen. Als entscheidender Parameter wird dabei die Konzentration systematisch variiert.

6.1.1 DCA in Benzol

In Abbildung 6.1 ist in schwarz das Absorptionsspektrum von DCA in Benzol bei einer niedrigen Konzentration von etwa 0,001 M dargestellt. Das Spektrum ist stark strukturiert und hat klare Maxima bei 404 nm, 382 nm und 363 nm, sowie schwächere bei kürzeren Wellenlängen. Das Maximum bei 404 nm kann dem 0-0-Übergang zugeordnet werden. Der energetische Abstand zwischen den Maxima beträgt in etwa 1380 cm^{-1} . Die hier gezeigten Absorptionsbanden können nach [Ber71] dem Singletübergang $S_0 \rightarrow S_1$ zugeordnet werden.

In derselben Abbildung ist in blau die Fluoreszenz des Moleküls dargestellt. Man erkennt auch hier ein strukturiertes Spektrum, das näherungsweise spiegelsymmetrisch zum Absorptionsspektrum ist. Die Maxima liegen bei 408 nm, 433 nm und 460 nm, wobei der 0-0-Übergang hier dem Maximum bei 408 nm zuzuordnen ist. Die Schwingungsprogression beträgt etwa 1310 cm^{-1} . Die kleine Verschiebung des 0-0-Übergangs gegenüber dem Absorptionsspektrum ist der energetischen Absenkung des angeregten Zustands zuzuschreiben.

Wird nun die Konzentration bis zur Löslichkeitsgrenze erhöht ändert sich das Absorptionsspektrum nicht (ohne Abbildung), während sich das Fluoreszenzspektrum (rot) drastisch ändert. Die Intensität des 0-0-Übergangs nimmt stark ab und die Fluoreszenzbande bei 433 nm wird die stärkste Bande. Gleichzeitig taucht eine breite unstrukturierte Bande bei etwa 550 nm auf. Durch kontrollierte Veränderung der Konzentration soll im Folgenden dieses Phänomen genauer untersucht werden.

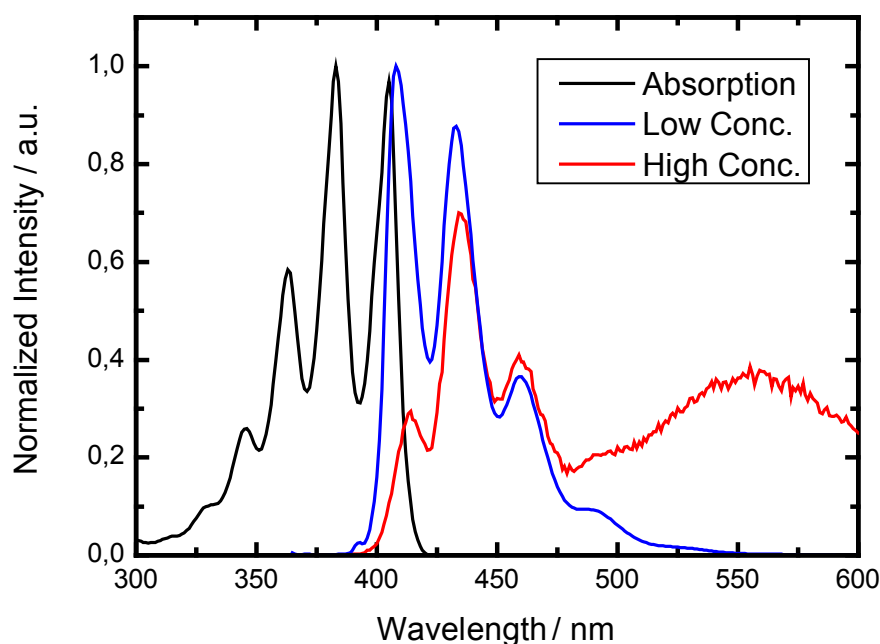


Abbildung 6.1: Stationäre Spektren von DCA in Benzol. Das Absorptionsspektrum (schwarz) zeigt eine deutliche Schwingungsprogression. Das Fluoreszenzspektrum einer dünnen Lösung (blau) zeigt spiegelbildlich die gleiche Schwingungsprogression. Wird die Konzentration deutlich erhöht (rot) wird eine weitere breite Band im roten Spektralbereich erkennbar. Gleichzeitig ist zwischen 400 nm und 450 nm eine deutliche Abnahme der Fluoreszenz durch Reabsorption des Fluoreszenzlichts zu erkennen.

6.1.2 Variation der Konzentration

Zur Veränderung der Konzentration wurden von der Lösung mit der maximal erreichbaren Konzentration ausgehend, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, Lösungen mit jeweils halber Konzentration hergestellt (1, 1/2, 1/4, 1/8, 1/16). Die höchste Konzentration ist in den folgenden Abbildungen immer als 1 bezeichnet. Zusätzlich wurde noch eine weitere Probe bei 1/128 der Ausgangskonzentration gemessen. In Abbildung 6.2 ist die Fluoreszenz für die verschiedenen Konzentrationen bei identischen Aufnahmebedingungen gezeigt. Mit steigender Konzentration wird die Fluoreszenz ausgelöscht, gleichzeitig verändert sich die relative Höhe der Maxima. Im langwelligen Bereich erscheint bei den höheren Konzentrationen die breite unstrukturierte Bande. Diese Effekte können in Abbildung 6.3 in einer normierten Darstellung deutlicher visualisiert werden.

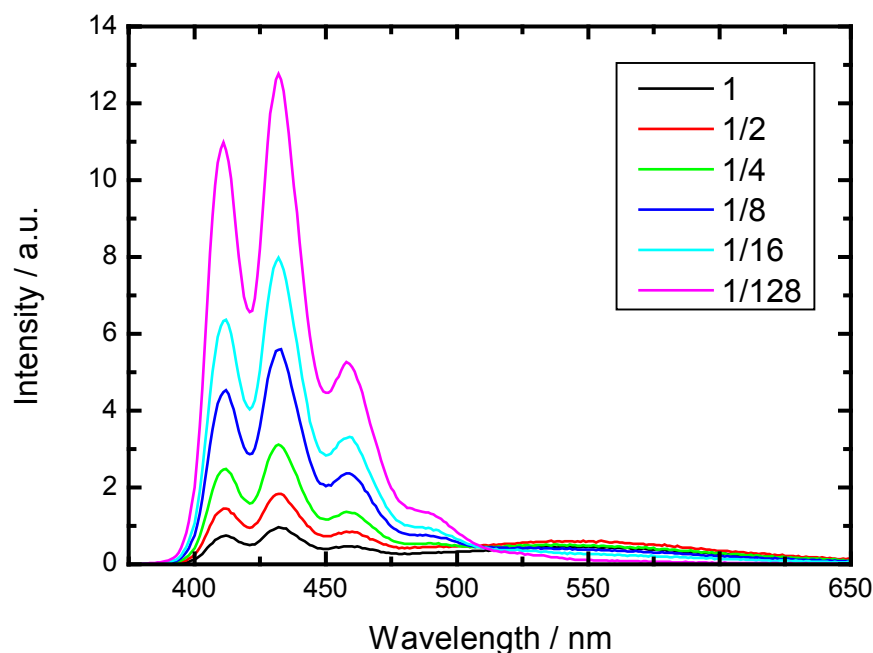


Abbildung 6.2: Fluoreszenzspektren von DCA in Benzol. Mit steigender Konzentration wird die strukturierte Fluoreszenz gelöscht. Im langwelligen Bereich kann man eine breite unstrukturierte Bande erkennen. Auch bei der geringsten hier gemessenen Konzentration kann die Reabsorption deutlich an der Höhe der Maxima abgelesen werden.

Die Veränderungen der Form der strukturierten Fluoreszenz können auf den inneren Filtereffekt zurückgeführt werden (siehe auch Kapitel 5.1). Die Stärke dieses Effekts steigt mit der Konzentration der Probe an, weshalb die Auswirkungen bei den höher konzentrierten Proben deutlich stärker zu beobachten sind. Bei einer niedrig konzentrierten Probe (in der Abbildung gestrichelt) ist dieser Effekt nicht vorhanden. Auf der langwelligen Seite des Spektrums erscheint mit zunehmender Konzentration eine breite strukturlose Bande, die in den stark verdünnten Lösungen nicht zu beobachten ist.

6.1.3 Auswertung

Nach dem in Kapitel 5.1 beschriebenen Prinzipien kann man anhand der Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzlöschung feststellen, ob dynamische oder statische Fluoreszenzlöschung vorliegt. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 6.4 als sogenannte Stern-Volmer-Auftragung dargestellt. Dabei wird nach Formel 5.7 die Fluoreszenzintensität bei möglichst geringer Konzentration F_0 durch die Intensität

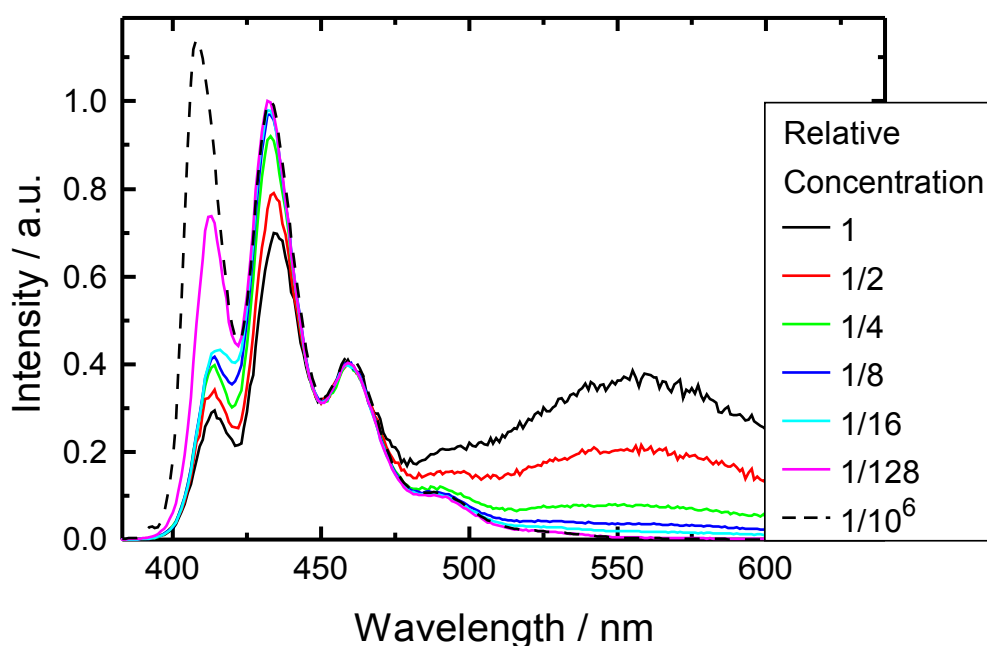


Abbildung 6.3: Normierte Fluoreszenzspektren von DCA in Benzol. Die verschiedenen Fluoreszenzkurven sind auf den Wert bei 450 nm normiert. Die drei Maxima der strukturierten Bande ändern ihre Höhe in Abhängigkeit der Konzentration. Die breite Bande hingegen wird mit zunehmender Konzentration stärker.

der Fluoreszenz der Probe F geteilt und gegen die Konzentration aufgetragen. Dafür muss eine Wellenlänge gewählt werden, bei der sowohl der innere Filtereffekt als auch die zusätzliche unstrukturierte Bande keinen Einfluss haben. Nach Abbildung 6.3 trifft dies auf 450 nm zu.

In der Stern-Volmer-Auftragung (Abbildung 6.4) wird sichtbar, dass bis auf wenige Ungenauigkeiten alle Messpunkte auf einer Geraden durch den Punkt (0,1) liegen. Dies bedeutet, dass nur entweder dynamische oder statische Fluoreszenzlöschung vorliegt, nicht aber beides gemeinsam. Aus der linearen Anpassung ergibt sich nach der Gleichung 5.4 für K_S ein Wert von $50,6 \pm 1$ l/mol.

Während statische Fluoreszenzlöschung durch Bildung von Dimeren (oder anderen Komplexen) im Grundzustand stattfinden würde, findet die dynamische Fluoreszenzlöschung im angeregten Zustand statt. Eine Unterscheidung ist nur anhand der Fluoreszenzintensitäten des Monomers nicht möglich. Eine Möglichkeit ist die Betrachtung des Absorptionsspektrums. Hier sollten sich für statisches Quenching Änderungen für hohe Konzentrationen ergeben. Diese konnten nicht beobachtet werden, allerdings sind Absorptionmessungen bei diesen großen optischen Dicht-

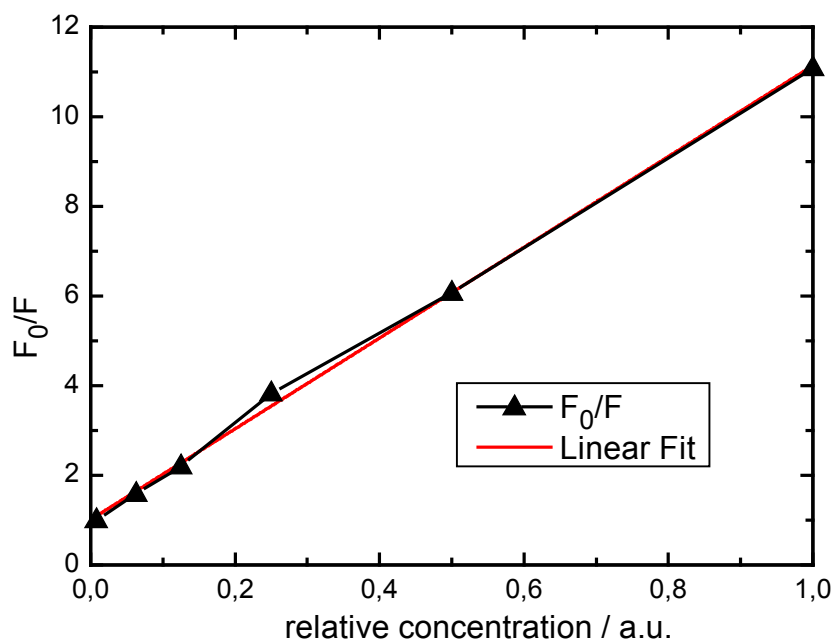


Abbildung 6.4: Stern-Volmer-Auftragung aus stationären Messungen. Die reziproke Fluoreszenzintensität wird gegen die Konzentration aufgetragen. Als geeignete Wellenlänge wird dafür 450 nm angesehen, da hier weder Reabsorption noch Excimerfluoreszenz in störendem Ausmaß stattfindet. Die sich ergebende Gerade zeigt, dass statische und dynamische Fluoreszenzlöschung nicht gemeinsam auftreten.

ten sehr schwierig und die Effekte auch möglicherweise sehr klein. Eine eindeutige Unterscheidung kann mit zeitaufgelöster Spektroskopie getroffen werden.

Es ist wahrscheinlich, dass die breite, unstrukturierte Bande die Fluoreszenz aus einem angeregten Dimer darstellt, analog zu anderen ähnlichen Molekülen. Die strukturierte Fluoreszenz des Singlets wird daher im folgenden zur Unterscheidung als Monomerfluoreszenz bezeichnet, die breite, unstrukturierte Excimerfluoreszenz.

6.2 Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

Mit der in Kapitel 5.3.2 beschriebenen Streak-Kamera können alle Zeit- und Spektralbereiche abgedeckt werden, die benötigt werden um den zeitlichen Verlauf der Excimerbildung zu untersuchen.

6.2.1 DCA in Benzol bei hoher Konzentration

In Abbildung 6.5 ist die Emission von DCA als Funktion von Zeit und Wellenlänge dargestellt. Der Farbcode der Intensität ist dabei logarithmisch skaliert. Die hier gezeigte Messung wurde bei der höchstmöglichen Konzentration aufgenommen und danach über drei Datenpunkte arithmetisch gemittelt. Die Zerfallszeiten wurden mit einer globalen Anpassungsfunktion ermittelt.

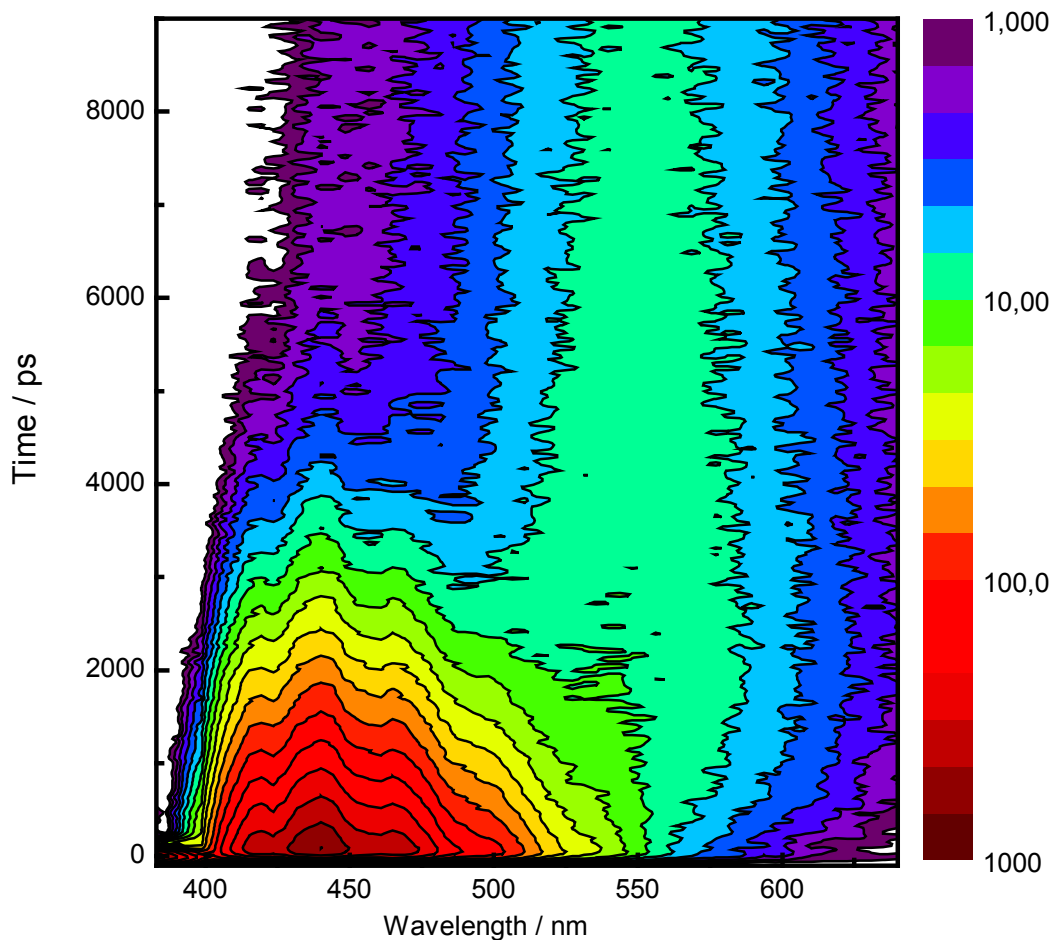


Abbildung 6.5: 2D-Graph von DCA in Benzol bei hoher Konzentration. Für frühe Zeiten kann die Monomerfluoreszenz beobachtet werden. Mit dem Zerfall der Monomerfluoreszenz geht ein Aufbau der Excimerfluoreszenz einher. Diese zerfällt deutlich langsamer.

Zu frühen Zeiten ist die strukturierte Monomerfluoreszenz zu beobachten, wie sie auch bei niedrigen Konzentrationen in der stationären Spektroskopie erscheint. Auch

hier ist der sekundäre innere Filtereffekt zu erkennen, da nicht der 0-0-Übergang die intensivste Bande ist, sondern die Bande des 1-0-Übergangs. Zu diesem frühen Zeiten gibt es keine Anzeichen der breiten, langwelligeren Excimerbande. Die Monomerbande zerfällt dann mit einer Zeitkonstante von etwa 750 ps. Mit der gleichen Zeitkonstante bildet sich etwa bei 555 nm eine breite Fluoreszenzbande. Diese ist allerdings um etwa zwei Größenordnungen schwächer. Sie zerfällt mit einer Zeitkonstante im Bereich von etwa 20 ns.

Die Interpretation der Dauerstrichfluoreszenzmessungen nach der eine Excimerbildung erfolgt wird durch die zeitaufgelösten Experimente unterstützt. Instantan mit der optischen Anregung erkennt man nur strukturierte Monomerfluoreszenz, mit deren Abklingen sich erst die Excimerbande bildet. Durch den langsamen Anstieg der Excimerbande kann auch ausgeschlossen werden, dass eine optische Anregung eines vorher geformten Grundzustandskomplexes stattfindet.

6.2.2 Vergleich der Konzentrationen

Genauere Informationen können über die Variation der Konzentration erhalten werden. In Abbildung 6.6 ist der Zeitverlauf der Monomerfluoreszenz für die verschiedenen Konzentrationen dargestellt. Dabei wird über die Fluoreszenzintensität zwischen 400 nm und 450 nm integriert und dann auf das Maximum skaliert. In diesem Bereich lässt sich keine Excimerfluoreszenz beobachten. Als Anpassungsfunktion wurde ein monoexponentieller Abfall verwendet.

Bei der niedrigsten Konzentration, gestrichelt dargestellt, beträgt die Zeitkonstante des Zerfalls 7,4 ns. Bei diesen niedrigen Konzentrationen kann keine Excimerfluoreszenz beobachtet werden. Mit steigender Konzentration beschleunigt sich der Zerfall bis zu einer Zeitkonstante von 750 ps. Die genauen Zeiten können Tabelle 6.1 entnommen werden.

Mit den Zerfallszeiten τ und der Zerfallszeit der stark verdünnten Lösung τ_0 kann nun wieder eine Stern-Volmer-Auftragung erstellt werden (Abbildung 6.7). Zum Vergleich mit der Auftragung der Intensitäten aus den stationären Messungen ist die lineare Anpassung aus Abbildung 6.4 in Rot hinzugefügt. Im Wesentlichen stimmen die Messwerte gut überein, allerdings sind die Abweichungen hier deutlich größer. Dies lässt sich dadurch erklären, dass durch die längeren Messdauern größere Abweichungen in der Konzentrationsbestimmung auftreten können (siehe dazu auch den Abschnitt über die Probenpräparation 5.3.1). Trotz dieser Abweichungen lässt sich feststellen, dass eine eindeutige Abhängigkeit der Lebensdauer von der Konzentration besteht. Dies ist ein Indiz für dynamische Fluoreszenzlöschung oder eine Kombination aus statischer und dynamischer Fluoreszenzlöschung. Aus den stationären Messungen ist allerdings bekannt, dass keine Kombination von beiden Arten vorliegt. Es handelt sich hier also um die Bildung eines angeregten Komplexes mit einem weiteren DCA-Molekül, eines Dimers.

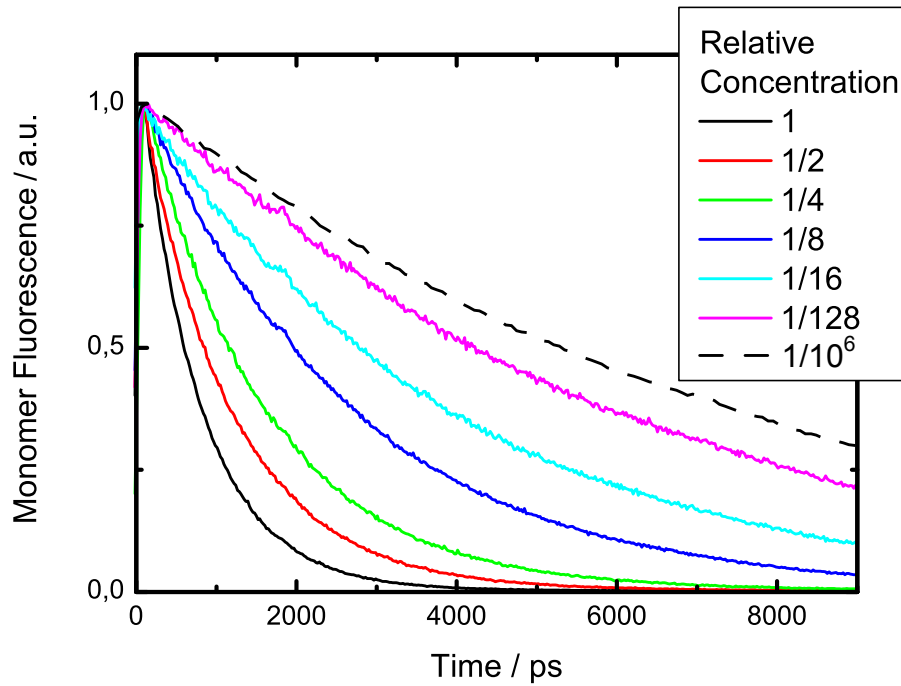


Abbildung 6.6: Zeitverlauf der Monomerfluoreszenz. Mit steigender Konzentration beschleunigt sich der Monomerzerfall. Alle Kurven sind auf ihr Maximum normiert.

Konzentration	Zerfallszeit	
	gemessen	berechnet
1	0,75 ns	0,68 ns
1/2	1,1 ns	1,2 ns
1/4	1,5 ns	2,1 ns
1/8	2,6 ns	3,3 ns
1/16	3,9 ns	4,5 ns
1/128	6,2 ns	6,8 ns
1/10 ⁶	7,4 ns	7,4 ns

Tabelle 6.1: Zeitkonstante der Monomerzerfalls in Abhängigkeit von der Konzentration Mit steigender Konzentration beschleunigt sich der Zerfall des Monomers um eine Größenordnung. Die berechneten Zerfallszeiten zeigen sehr ähnliche Werte.

Durch Vergleich der Gleichungen für statisches Quenching (Gleichung 5.4) und dynamisches Quenching (Gleichung 5.7) kann der Zusammenhang

$$K_S = k_q \tau_0 \quad (6.1)$$

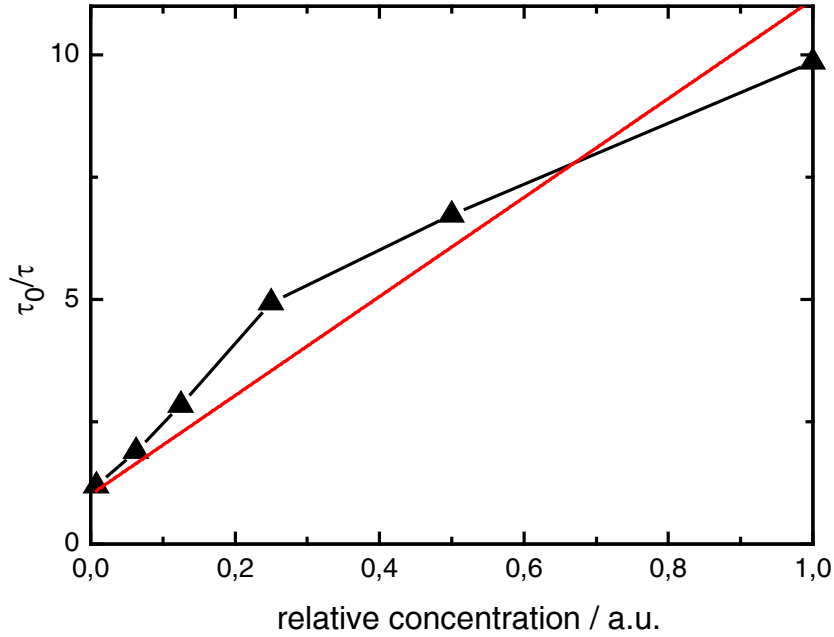


Abbildung 6.7: Stern-Volmer-Auftragung aus zeitaufgelösten Messungen. Die reziproke Lebensdauer wird gegen die Konzentration aufgetragen. In Rot ist die aus Abbildung 6.4 gewonnene lineare Anpassung aufgetragen.

hergeleitet werden. Dabei ist K_S die Assoziationskonstante aus den stationären Messungen, k_q die bimolekulare Quenching-Konstante und τ_0 die Lebensdauer bei niedriger Konzentration. Damit kann k_q zu $6,8 \times 10^9 \text{ l}/(\text{mol s})$ bestimmt werden. Dieser Wert ist nach [Lak10] ein typischer Wert für die bimolekulare Quenching-Konstante.

Damit kann der Einfluss der Konzentration auf die Gesamtlebensdauer τ_G berechnet werden. Diese setzt sich aus der reinen Fluoreszenzlebensdauer τ_F und der Diffusionsdauer τ_D wie folgt zusammen:

$$\tau_G = \frac{\tau_F \cdot \tau_D}{\tau_F + \tau_D} \quad (6.2)$$

Die Fluoreszenzlebensdauer bei niedriger Konzentration τ_F ist dabei 7,4 ns. Unter der Annahme, dass bei jeder Kollision eine Komplexbildung stattfindet kann nach [Lak10] die Diffusionsdauer τ_D berechnet werden:

$$\tau_D = \frac{1}{k_q [DCA]} \quad (6.3)$$

Hierbei ist $[DCA]$ die Konzentration der DCA-Moleküle. Damit erhält man die in Tabelle 6.1 aufgelisteten und in Abbildung 6.8 gezeigten Werte für τ_G . Die gute

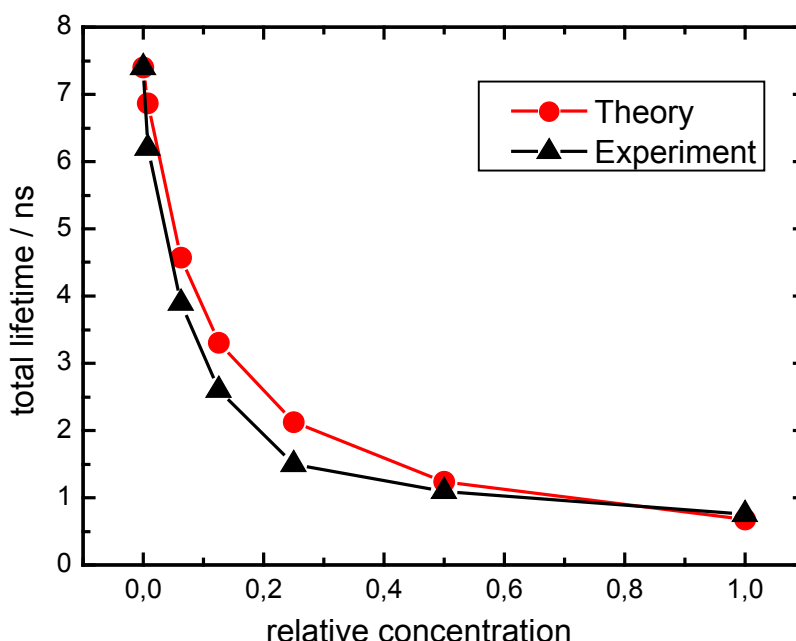


Abbildung 6.8: Berechnete und gemessene Lebensdauer des angeregten Zustands. Die Lebensdauer der Monomerzustands sinkt mit steigender Konzentration. Die nach Gleichung 6.2 berechneten Werte (rot) stimmen gut mit den Messwerten (schwarz) überein.

Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten unterstützt die Theorie, dass es sich um eine Excimerbildung handelt. Dazu wird nun der Aufbau der Excimerfluoreszenz betrachtet.

In Abbildung 6.9 ist die zeitliche Entwicklung der Excimerfluoreszenz für verschiedene Konzentrationen gezeigt. Hierfür wurden alle Signalbeiträge von 550 nm bis 640 nm integriert. Aufgrund des deutlich schwächeren Signals zeigen die Zeitverläufe deutlich größeres Rauschen. Als Skalierungsfaktor der einzelnen Kurven dient jeweils der für die entsprechende Monomerbande in Abbildung 6.6 verwendete Faktor. Die Höhe des Signals ist somit auch ein Indikator für die relative Ausbeute der Excimerbildung. Vor allem für die hohen Konzentrationen kann klar die Zeitkonstante der Excimerbildung bestimmt werden. Diese ist identisch mit der Zeitkonstante des Monomerzerfalls. Der Zerfall des Excimers findet mit einer Zeitkonstante im Bereich von 20 ns statt. Bei niedrigen Konzentrationen mit geringer Excimerbildung wird die Excimerfluoreszenz von den langwelligen Ausläufern der Monomerfluoreszenz überdeckt, sodass hier keine Zerfallszeiten bestimmt werden konnten.

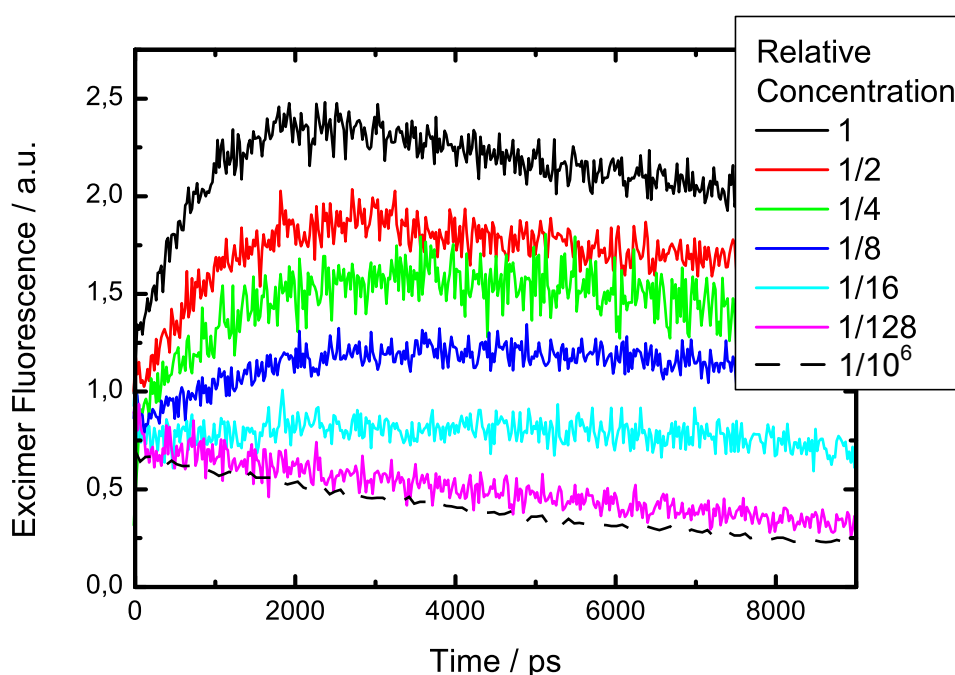


Abbildung 6.9: Zeitverlauf der Excimerfluoreszenz. Die Excimerbildungsrate steigt mit steigender Konzentration. Für niedrige Konzentrationen kann keine Excimerbildung beobachtet werden. Es wurden identische Skalierungsfaktoren wie in Abbildung 6.6 verwendet.

Temperatur in °C	Zerfallszeit
10	3,89 ns
20	3,76 ns
30	3,35 ns
40	3,05 ns
50	2,82 ns
60	2,66 ns

Tabelle 6.2: Zeitkonstante der Monomerzerfalls in Abhängigkeit von der Temperatur Die Temperaturabhängigkeit wurde für eine Konzentration von 1/8 der Maximalkonzentration bestimmt. Mit steigender Temperatur beschleunigt sich der Monomerzerfall.

6.2.3 Temperaturabhängigkeit

Für eine Konzentration die 1/8 der Maximalkonzentration entspricht wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die entsprechenden Temperaturen und die Zerfallszeiten des Monomers sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Leider kann

bei dieser Konzentration die Zeitkonstante für den Zerfall des Excimers nicht genau genug beobachtet werden. Allerdings sind zuverlässige Messungen bei höheren Konzentrationen nicht möglich, da die starke Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit dazu führt, dass DCA ausfallen würde.

Mit steigender Temperatur beschleunigt sich der Monomerzerfall von 3,89 ns bei 10 °C auf 2,66 ns bei 60 °C. Eine genaue Untersuchung mittels einer Arrhenius-Auftragung zeigt aber, dass es sich um keine aktivierte Reaktion handelt. Den entscheidenden Beitrag liefert wahrscheinlich die geänderte Viskosität des Lösungsmittels, was zusammen mit der Temperatur den Diffusionskoeffizienten ändert, und damit auch die Excimerbildung.

6.3 Zeitaufgelöste Absorptionsmessungen

Mit dem in Kapitel 5.3.3 beschriebenen Aufbau wurden Messungen bei der höchsten und der niedrigsten Konzentration durchgeführt, um mit erhöhter Zeitauflösung eventuelle ultraschnelle Vorgänge aufzudecken und die Absorptionssignaturen der verschiedenen Zustände zu identifizieren.

6.3.1 Niedrige Konzentration

Eine 2D-Auftragung (Abbildung 6.10) zeigt die lichtinduzierten Absorptionsänderungen als Funktion von Beobachtungswellenlänge und Verzögerungszeit. Sie gibt einen groben Überblick über die transienten Absorptionssignale. Der Bereich zwischen $-0,5$ ps und $0,5$ ps ist dabei mit linearer Zeitachse dargestellt, ab $0,5$ ps wird eine logarithmische Achse verwendet. Positive Absorptionsänderungen sind in Gelb- und Rottönen dargestellt, während eine geringere Absorption in Blau dargestellt wird.

In dieser Messung werden nur Signaturen des Monomers erwartet, da eine sehr niedrige Konzentration (etwa ein Millionstel der maximal erreichbaren Konzentration) gewählt wurde. Um etwa 430 nm liefern zwei strukturierte Banden einen negativen Beitrag, die der stimulierten Emission aus dem S_1 -Zustand von monomerem DCA entsprechen. Der größte positive Beitrag ist eine breite Bande bei etwa 600 nm, die eine Absorption eines angeregten Zustands (ESA¹) ist.

Der Zeitverlauf kann mit zwei Exponentialfunktionen angepasst werden. Die kurze Zeitkonstante ist dabei 4,5 ps, die lange Zeitkonstante bewegt sich im Bereich mehrerer Nanosekunden. Da der Messbereich nur bis 3,5 ns reicht, kann diese Zeit nicht exakt bestimmt werden. Es ist jedoch möglich die Absorptionsdaten mit der Zeitkonstante aus den Fluoreszenzmessungen von 7,4 ns anzupassen.

In Abbildung 6.11 sind die transienten Absorptionsspektren für 1, 10, 100, 1000 und 3500 ps gezeigt. Der kurzweilige Teil der Abbildung hat eine um den Faktor zehn gespreizte Achsenskalierung, da hier eine sehr starke ESA vorliegt. Im frühesten

¹Excited state absorption

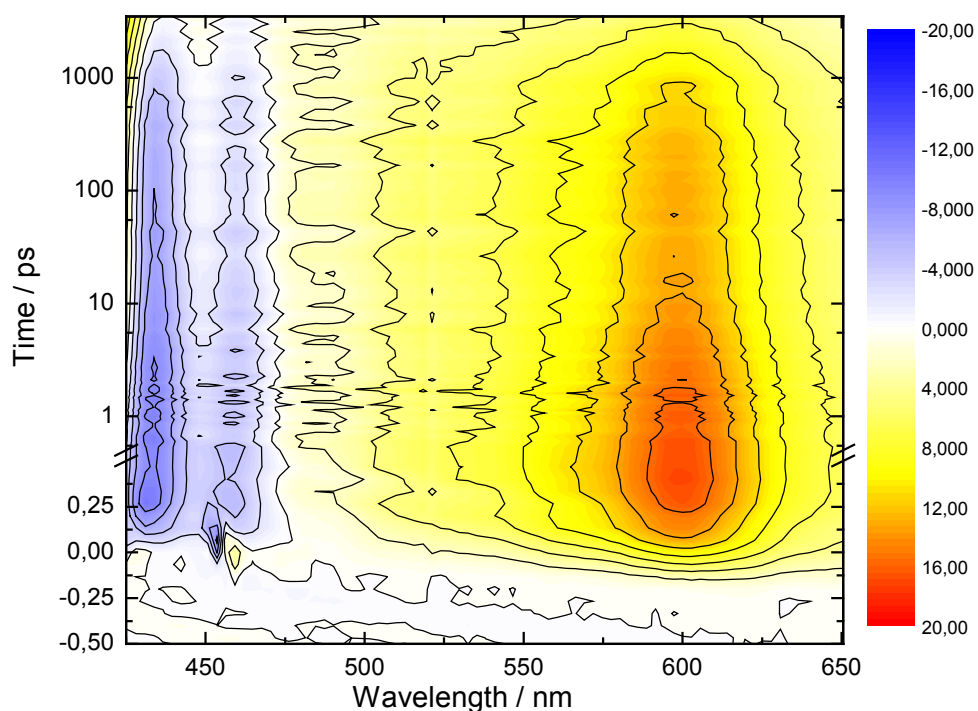


Abbildung 6.10: 2D-Graph der Absorption von DCA in Benzol bei niedriger Konzentration. Positive Werte entsprechen einer höheren Absorption, niedrigere einer geringeren. Man kann bei 430 nm die stimulierte Emission der Monomerfluoreszenz erkennen, bei 600 nm ist eine breite Absorption eines angeregten Zustands zu sehen.

Spektrum bei 1 ps überdeckt eine sehr starke ESA bei 370 nm das Ausbleichen des Grundzustands. In der langwelligen Flanke dieser Signatur sieht man stimulierte Emission, die aufgrund ihrer deutlichen Struktur der stimulierten Emission von monomerem DCA (Abbildung 6.1) zugewiesen werden kann. Bei etwa 600 nm kann eine weitere ESA-Bande beobachtet werden, deren kurzwellige Flanke von der stimulierten Emission moduliert ist. Während die starke ESA-Bande bei 370 nm mit der Zeitkonstante von 4,5 ps noch zunimmt, werden die stimulierte Emission und die schwächere ESA-Bande bei 600 nm schwächer. Alle Signalbeiträge zerfallen dann auf der Nanosekunden-Zeitskala.

6.3.2 Hohe Konzentration

Mit einer Messung bei der maximalen Konzentration sollen nun die Signaturen des Excimers genau zu identifiziert werden. Aufgrund der hohen Absorption der Probe können unterhalb einer Wellenlänge von 420 nm keine Signale detektiert werden. In Abbildung 6.12 sind die aufgenommenen Daten als 2D-Auftragung gezeigt. Es gibt

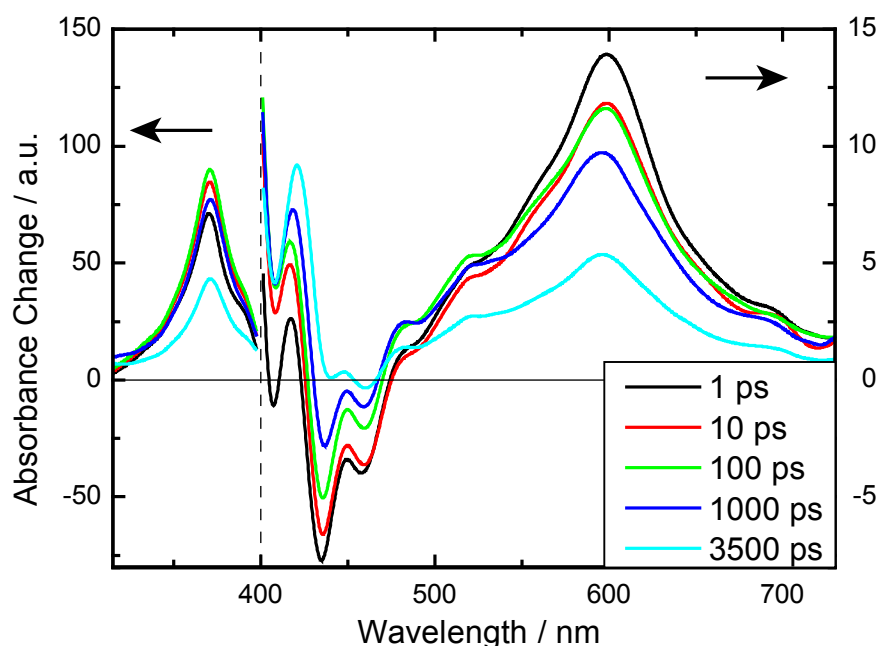


Abbildung 6.11: Transiente Differenzpektren von DCA in Benzol bei niedriger Konzentration. Für den Wellenlängenbereich unter 400 nm ist die Skala um den Faktor zehn gespreizt. Man kann die stimulierte Emission zwischen 400 nm und 500 nm identifizieren. Die ESA-Bande bei 370 nm ist deutlich stärker als die Bande bei 600 nm. Verzögerungszeiten siehe Kasten.

große Ähnlichkeiten der Signale zu denen bei niedriger Konzentration. Allerdings wachsen diese Signalbeiträge zunächst auf einer Zeitskala von 10 ps, zu längeren Zeiten zerfallen diese Signalbeiträge auf einer Zeitskala von 1 ns. Zu späten Zeiten zeigen sich deutliche Unterschiede durch neue ESA-Banden bei etwa 520 nm und 720 nm. Außerdem beobachtet man deutliche Absorptionsänderungen mit einer Zeitkonstante von etwa 1 ns.

Eine genaue Betrachtung der einzelnen Signalbeiträge ist anhand der transienten Spektren in Abbildung 6.13 möglich. Die Spektren sind für einen Wellenlängenbereich von 400 nm bis 725 nm dargestellt. Klar erkennbar ist wieder die stimulierte Emission von monomerem DCA für frühe Zeiten. Von der starken Absorption im kurzwelligen Bereich ist nur die Flanke in der Messung vorhanden, da die hohe Absorption der Probe den Abfrageimpuls bei dieser Wellenlänge nicht mehr transmittiert. Auch die ESA-Bande bei 600 nm ist deutlich sichtbar. An den späteren Zeiten (1000 ps und 3500 ps) ist klar zu sehen, dass der Zerfall des Monomers deutlich schneller vonstatten geht. Im Gegensatz zur Messung bei niedriger Konzentration kann für den letzten Zeitschnitt keine strukturierte stimulierte Emission beobachtet werden. Eine

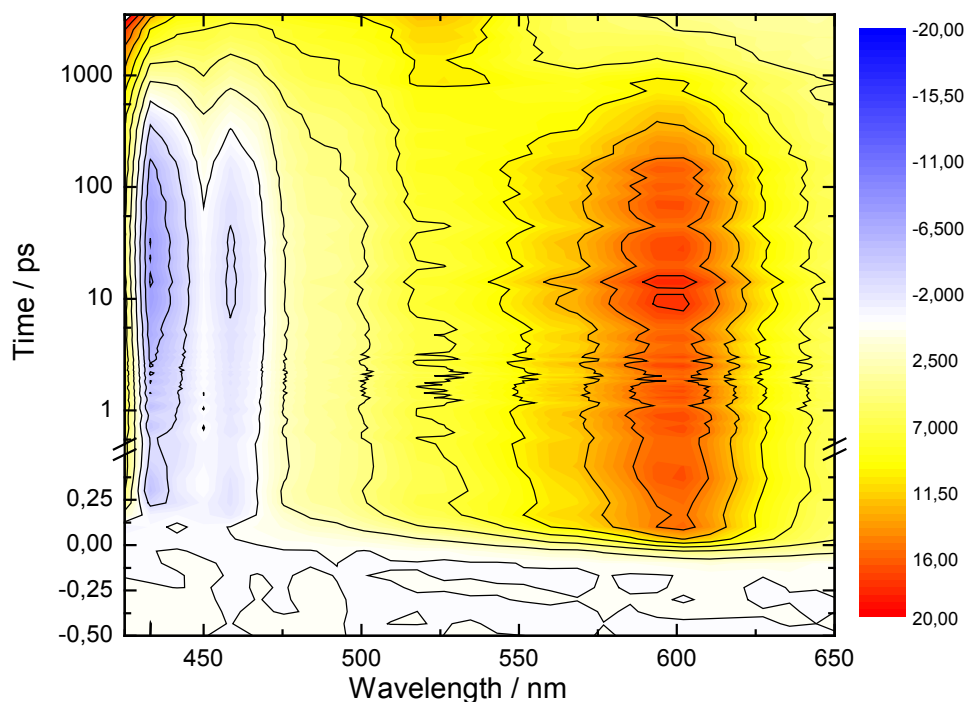


Abbildung 6.12: 2D-Graph der Absorption von DCA in Benzol bei hoher Konzentration. Als deutlicher Unterschied zur niedrigen Konzentration ist der verzögerte Aufbau der Banden sichtbar. Für späte Zeiten ist eine weitere Bande bei 520 nm

Identifizierung der stimulierten Excimeremission ist nicht möglich, da die Bande keine klare Signatur in den Absorptionsmessungen ergibt und von der ESA überlagert mit zwei Banden bei 520 nm und 720 nm. Der Übergang zum Excimer findet mit zwei isosbestischen Punkten bei 540 nm und 680 nm statt. Daraus lässt sich ein Übergang zwischen diesen beiden Spezies ohne Zwischenzustand und eine klare Trennung der Zerfallszeiten der Zustände ableiten. Dieser Übergang findet mit einer Zeitkonstante von etwa 1 ns statt. Da die Konzentration nicht ausreichend genau bestimmt werden kann und die Lebensdauer stark beeinflusst, ist anzunehmen, dass es sich dabei um denselben Prozess wie handelt, der in Fluoreszenz mit etwa 750 ps beobachtet wurde.

6.4 Zusammenfassung der Messungen an DCA in Benzol

Nach der optischen Anregung in den S_1 -Zustand kann für niedrige Konzentrationen eine erste Veränderung auf der 5 ps-Zeitskala beobachtet werden. Dieser Prozess

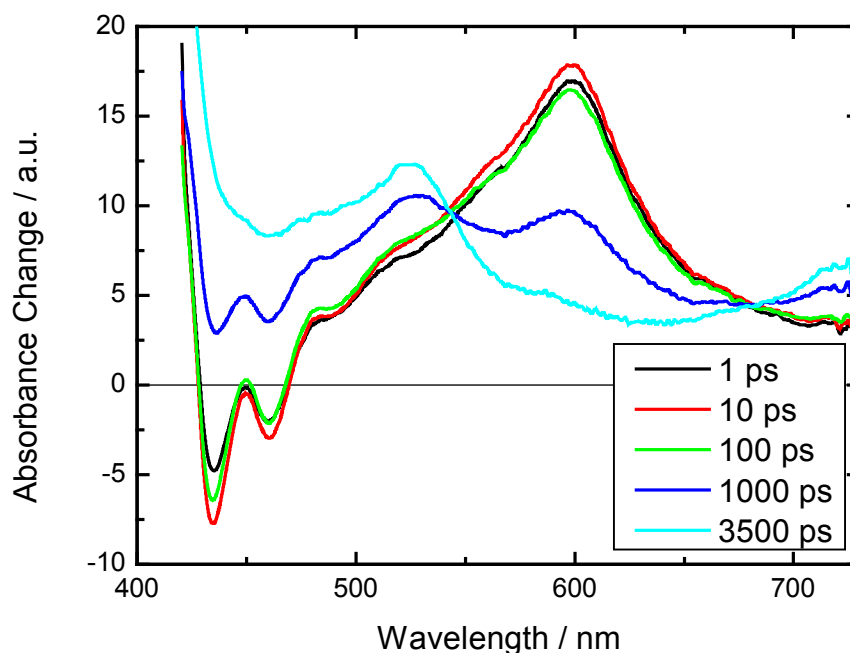


Abbildung 6.13: Transiente Differenzpektren von DCA in Benzol bei hoher Konzentration. Für lange Zeiten sind zwei neue Banden sichtbar bei 520 nm und 720 nm. Es gibt zwei isosbestische Punkte bei 540 nm und 680 nm. Die Struktur der stimulierten Emission ist für lange Zeiten nicht mehr sichtbar.

kann dem Ausrichten der Lösungsmittelschale (Solvatation), beziehungsweise einer Bewegung auf der S_1 -Potentialfläche zugeordnet werden. Ein Prozess auf ähnlicher Zeitskala kann auch für hohe Konzentrationen beobachtet werden, allerdings mit leichten spektralen Verschiebungen, die offensichtlich der Veränderung der Umgebung durch die hohe Konzentration geschuldet sind. Aus einer Abschätzung der Konzentration ergibt sich, dass etwa jedes dreißigste Molekül der Lösung ein DCA-Molekül ist, sodass schon direkt nach der ersten Lösungsmittelschale Einflüsse von DCA zu erwarten sind.

Die weitere Entwicklung hängt ebenfalls stark von der Konzentration ab. In der verdünnten Lösung liegt die Zeitkonstante für den Zerfall des Monomers bei 7,4 ns. Für höhere Konzentrationen kann hierbei eine Beschleunigung und das Auftauchen einer weiteren Bande beobachtet werden. Diese Bande ist die Fluoreszenz aus einem Excimerzustand. In zeitaufgelösten Absorptionmessungen werden diese Beobachtungen bestätigt und eine Identifikation der Absorptionssignaturen der Zustände ist möglich. Leichte Unterschiede in den Zeitkonstanten können durch die nicht exakt einstellbare Konzentration erklärt werden.

Durch die Ergebnisse der Stern-Volmer-Auftragungen ist es möglich, die Fluoreszenzlöschung eindeutig als dynamische zu identifizieren. Es ist daher sicher, dass sich im angeregten Zustand ein Dimer bildet. Der Zerfall des Dimers kann in der Fluoreszenz über seinen gesamten Zeitbereich verfolgt werden. Die daraus erhaltenen Zerfallszeiten stimmen gut mit den berechneten Werten überein. Ob das Dimer im Grundzustand sofort zerfällt (also ein Excimer ist), kann nicht eindeutig bestimmt werden, da dazu der Zeitbereich der Absorptionsmessungen nicht ausreicht. Die Breite des Excimerfluoreszenzspektrums und Messungen an ähnlichen Molekülen lassen aber darauf schließen, dass im Grundzustand kein gebundener Zustand existiert (vergleiche hierzu Abbildung 5.4).

7 Messungen an DCA-Kristallen

Zum weiteren Verständnis der Excimerbildung in DCA-Kristallen werden spektroskopische Untersuchungen an den beiden Kristallformen, α und β , durchgeführt. Grundlegende Informationen werden durch die einfacher durchzuführenden Methoden der Fluoreszenzspektroskopie gewonnen, während mit den Absorptionsmessungen eine höhere Zeitauflösung erreicht werden kann. Zur Vorbereitung auf mögliche Röntgenmessungen wurden Untersuchungen mit der Röntgenröhre an den Kristallen durchgeführt. Hier wurde versucht im Dauerstrichbetrieb eine Excimerbildung zu erreichen und nachzuweisen. Die wesentlichen Teile dieses Kapitels sind in [Led14] veröffentlicht.

7.1 Fluoreszenz

Einen einfachen Zugang zu Kristallen bieten Fluoreszenzmessungen, da hier mögliche Eintrübungen und Kristalldefekte deutlich weniger störend wirken. Daher wurden als erste Messungen stationäre und zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen der beiden Kristallformen durchgeführt.

7.1.1 Stationäre Fluoreszenzmessungen

Die stationären Fluoreszenzspektren der beiden Kristallformen sind in Abbildung 7.1 in normierter Darstellung gezeigt. Die Fluoreszenz der α -Form (rote Linie) hat ihr Maximum im Bereich von 475 nm, mit Komponenten bei 470 nm und 485 nm. Die Fluoreszenz der β -Form ist deutlich rotverschoben, mit dem Maximum bei 520 nm und deutlich breiter als die der α -Form. Auf der kurzwelligen Seite kann bei 470 nm eine schwache Schulter beobachtet werden. Die Schulter bei 430 nm ist für beide Proben auf den zum Fixieren der Kristalle verwendeten Klebstoff zurückzuführen.

7.1.2 Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

Zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Fluoreszenz wurden für die α -Form Streak-Kamera-Messungen in verschiedenen Zeitbereichen vorgenommen. In Abbildung 7.2 ist der kürzeste Zeitbereich bis etwa 70 ps in einer 2D-Auftragung gezeigt. Die Intensitätsfarbskala ist dabei logarithmisch gewählt.

Die Struktur der stationären Fluoreszenz kann in der zeitaufgelösten Messung deutlich wiedererkannt werden. Das Maximum liegt auch hier bei 470 nm und auch

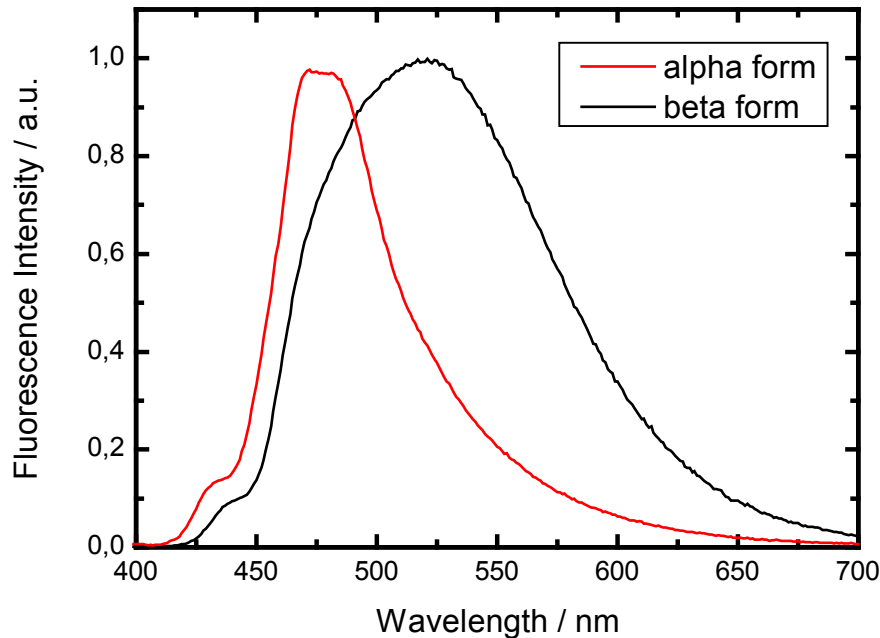


Abbildung 7.1: Fluoreszenz der α - und β -Form von DCA. Beide Fluoreszenzspektren sind normiert. Die α -Form besitzt ein Maximum bei 470 nm, die Fluoreszenz der β -Form ist deutlich rotverschoben und verbreitert.

die Schulter bei 485 nm ist klar erkennbar. Die Fluoreszenz zerfällt mit zwei kurzen Zeitkonstanten, deren zugehörige Spektren ihr Maximum bei 470 nm haben: Eine Zeitkonstante mit 130 ps die 65 % des Fluoreszenzabfalls beschreibt und eine mit 850 ps/25 %. Desweiteren wird noch eine lange Zeitkonstante (4,4 ns/10 %) beobachtet, deren Spektrum ihr Maximum bei 500 nm hat. In der Darstellung von Abbildung 7.2 ist dies nur am Wandern der Flanke (Intensitätswerte unter 10) zu längeren Wellenlängen zu beobachten.

Die Fluoreszenz der β -Form, gezeigt in Abbildung 7.3, verhält sich hingegen deutlich anders. Zu frühen Zeiten liegt auch hier das Maximum bei etwa 470 nm, verschiebt aber in den ersten 5 ps in den langwelligeren Bereich bis etwa 520 nm. Die zugehörige Zeitkonstante mit dem Zerfall bei 470 nm und einem Aufbau bei 520 nm wurde mit etwa 2 ps bestimmt, liegt aber im Zeitbereich der Zeitauflösung der Streak-Kamera. Die Komponente bei 520 nm zerfällt mit einer Zeitkonstante von 21 ns. Diese Zeitkonstante hängt von der Anregungsdichte ab und wird für höhere Anregungsdichten schneller. Dieser Effekt wurde auch in [May81] beobachtet und Annihilationsprozessen zwischen den Excimeren zugeordnet.

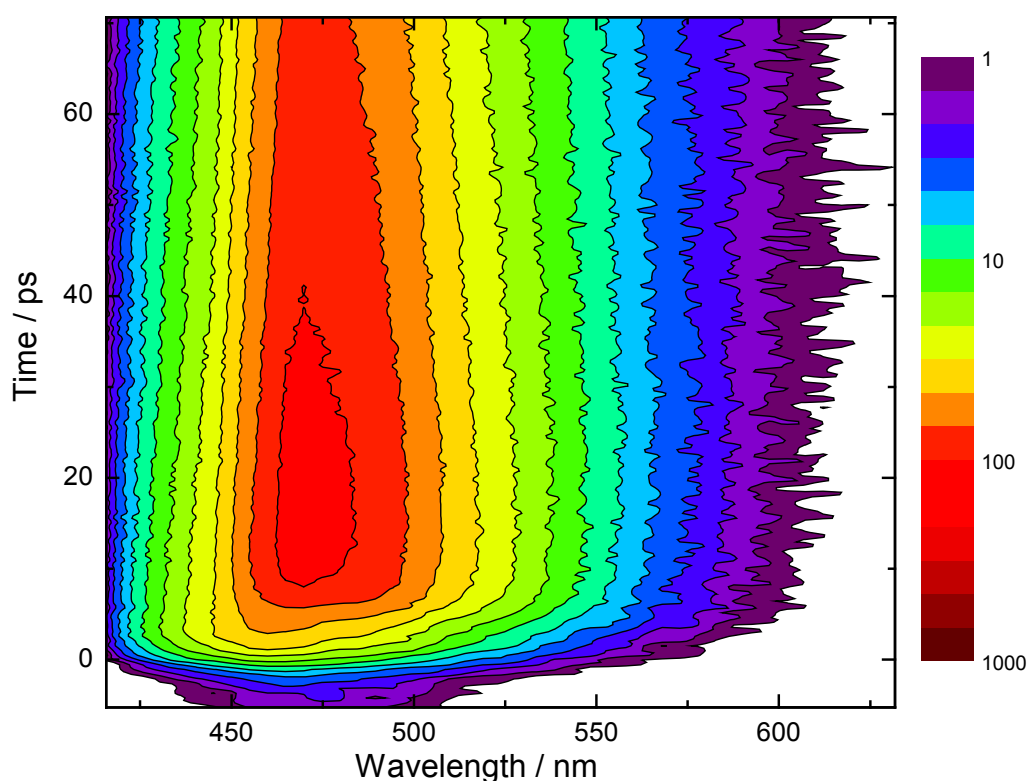


Abbildung 7.2: 2D-Auftragung der Fluoreszenz der α -Form von DCA. Die Fluoreszenz der α -Form zerfällt ohne nennenswerte spektrale Änderungen. Das Maximum liegt, wie in der stationären Spektroskopie bestimmt, bei 470 nm.

7.1.3 Auswertung

Ein Vergleich zwischen den stationären Spektren und den zeitaufgelösten Messungen ist in Abbildung 7.4 gezeigt. Die beiden stationären Fluoreszenzspektren der beiden Kristallformen sind mit durchgezogenen Linien dargestellt. Die gestrichelte Linie stellt für β -DCA die Fluoreszenz bei frühen Zeiten von 1,1 ps bis 5 ps dar, während die gepunktete Linie die Fluoreszenz für β -DCA bei späten Zeiten von 30 ps bis 70 ps zeigt.

Dieses Spektrum für späte Zeiten ist sehr ähnlich dem stationären Spektrum von β -DCA. Dies bedeutet, dass diese Komponente die Fluoreszenz dominiert. Das Spektrum der kurzen Zeiten ähnelt dagegen dem stationären Spektrum der α -Form mit dem Maximum bei 470 nm. Eine Ursache für die verstärkte Emission in der langwelligen Flanke liegt in der begrenzten Zeitauflösung des Experiments, da sich so auch Anteile der späten, dominierenden Komponente nicht vollständig abtrennen lassen.

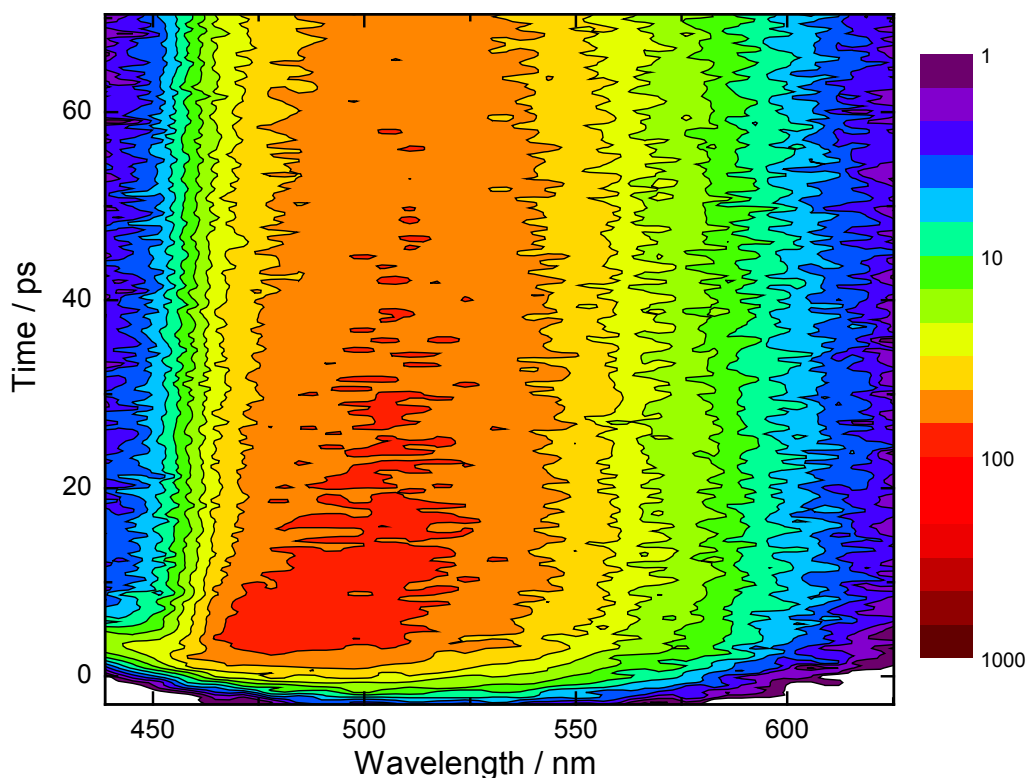


Abbildung 7.3: 2D-Auftragung der Fluoreszenz der β -Form von DCA. Das Fluoreszenzmaximum schiebt in den ersten 5 ps von etwa 470 nm nach 520 nm. Im weiteren Verlauf zerfällt diese Fluoreszenz ohne weitere spektrale Verschiebungen.

7.2 Absorption

Da die Zeitauflösung der Streak-Kamera nicht ausreicht um die Bildung des neuen Zustands zu verfolgen und weitere Informationen zur genauen Identifizierung des Zustands nötig sind, wurden zeitaufgelöste Absorptionsmessungen durchgeführt. Durch sorgfältige Auswahl konnten Kristalle präpariert werden, die dünn genug waren, und so Transmissionsmessungen erlaubten. Durch die hohe optische Dichte konnten jedoch nur Spektralbereiche betrachtet werden, die außerhalb der Hauptabsorptionsbanden der Kristalle lagen. Die folgenden Messungen sind daher auf die Bereiche mit Wellenlängen größer als 450 nm beschränkt. In beiden Messungen ist bei 456 nm ein Artefakt zu sehen, das vom zur Befestigung benutzten Klebstoff herrührt.

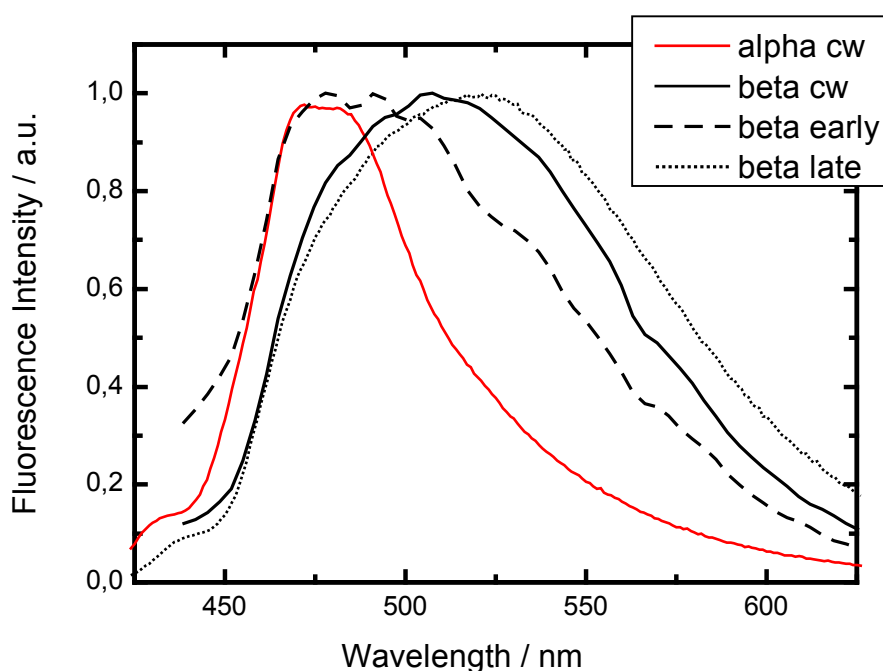


Abbildung 7.4: Vergleich der Fluoreszenzspektren der DCA-Kristalle. Die beiden durchgezogenen Linien sind die Dauerstrichfluoreszenzspektren von α -DCA (rot) und β -DCA (schwarz). Zum Vergleich sind zwei Spektren aus der zeitaufgelösten Messung an der β -Form abgebildet. Für die gestrichelte Linie wurde über die frühen Zeiten von 1,1 ps bis 5 ps integriert, für die gepunktete Linie von 30 ps bis 70 ps.

7.2.1 α -DCA

In Abbildung 7.5 ist die 2D-Auftragung der Absorptionsmessung an α -DCA dargestellt. Der Bereich zwischen $-0,5$ ps und $0,5$ ps ist linear dargestellt, für längere Zeiten wird eine logarithmische Skala verwendet. Erhöhte Absorption (positive Werte) wird in Gelb- und Rottönen dargestellt, erhöhte Transmission in blau. Bei etwa 570 nm liegt eine starke Absorption eines angeregten Zustands. Weitere Signaturen sind nicht zu erkennen. Insbesondere finden sich keine Hinweise für eine stimulierte Emission, welche bei etwa 470 nm liegen müsste. Die dominante ESA-Bande zerfällt innerhalb von 5 ps ohne eine spektrale Verschiebung zu zeigen. Die verbleibenden Absorptionsänderungen gehen im Zeitbereich von mehreren hundert Pikosekunden zurück.

In Abbildung 7.6 sind ausgewählte transiente Absorptionsspektren zu verschiedenen zumeist frühen Zeiten gezeigt. Eine Anpassung mit mehreren Exponentialzerfällen zeigt keine konsistenten Ergebnisse. Zu bemerken ist, dass bei den Absorptions-

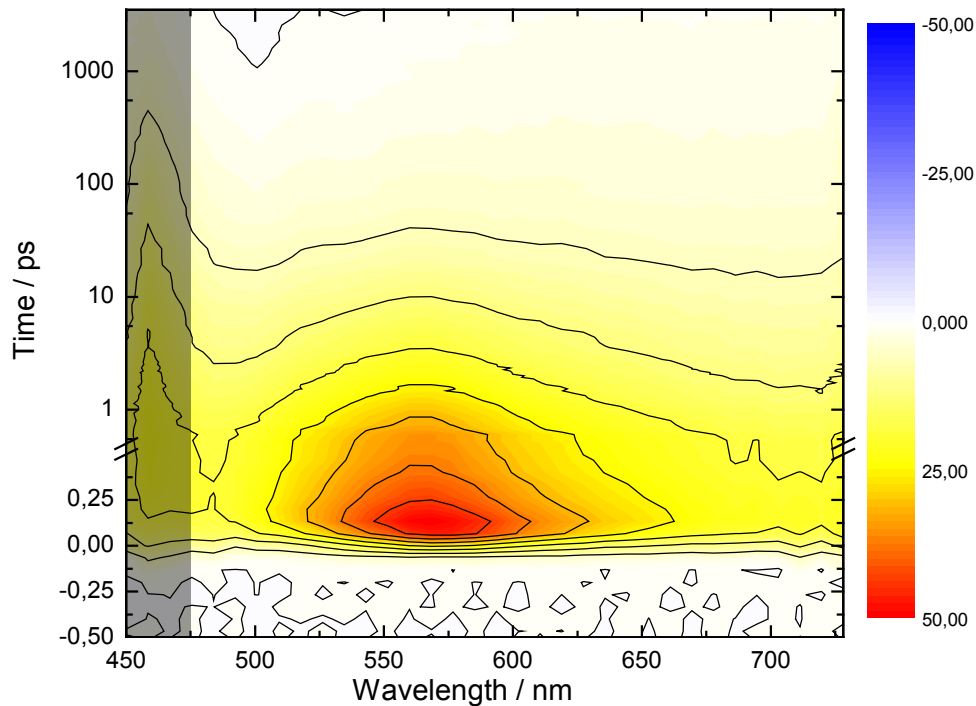


Abbildung 7.5: 2D-Auftragung der Absorption von α -DCA-Kristallen. Bei 570 nm ist eine breite ESA-Bande zu sehen, die innerhalb weniger Pikosekunden zerfällt. Im grauen Bereich um 465 nm ist ein Artefakt zu sehen, das dem Klebstoff zum Fixieren der Kristalle zugeordnet wird.

messungen schnellere Kinetiken sichtbar sind, als bei den Fluoreszenzmessungen. Anscheinend führen die in den Absorptionsmessungen verwendeten höheren Anregungsdichten zu nicht-exponentiellen Kinetiken, die von Prozessen wie zum Beispiel der Annihilation von Excitonen herrühren können. Entsprechende Beispiele hierzu findet man in [ELH06, Cer00, Roo09].

7.2.2 β -DCA

Die für β -DCA aufgenommenen transienten Absorptionsspektren zeigen ein anderes Verhalten (siehe Abbildung 7.7). Es ist zwar wieder eine ESA-Bande zu sehen, allerdings liegt diese bei β -DCA zu frühen Zeiten bei 550 nm und nicht bei 570 nm wie bei α -DCA. Diese Bande schiebt aber innerhalb von etwa 1 ps ins kurzwellige nach etwa 520 nm.

In Abbildung 7.8 ist zusätzlich ersichtlich, dass dieser Übergang mit einem isosbesitischen Punkt bei 520 nm stattfindet. Allerdings ist dieser nicht so klar zu erkennen wie in Lösung, da die Bildungs- und Zerfallszeiten sich nicht sehr stark unterscheiden. Der Übergang kann mit einer Exponentialfunktion mit zwei Zeitkonstanten von 150 fs

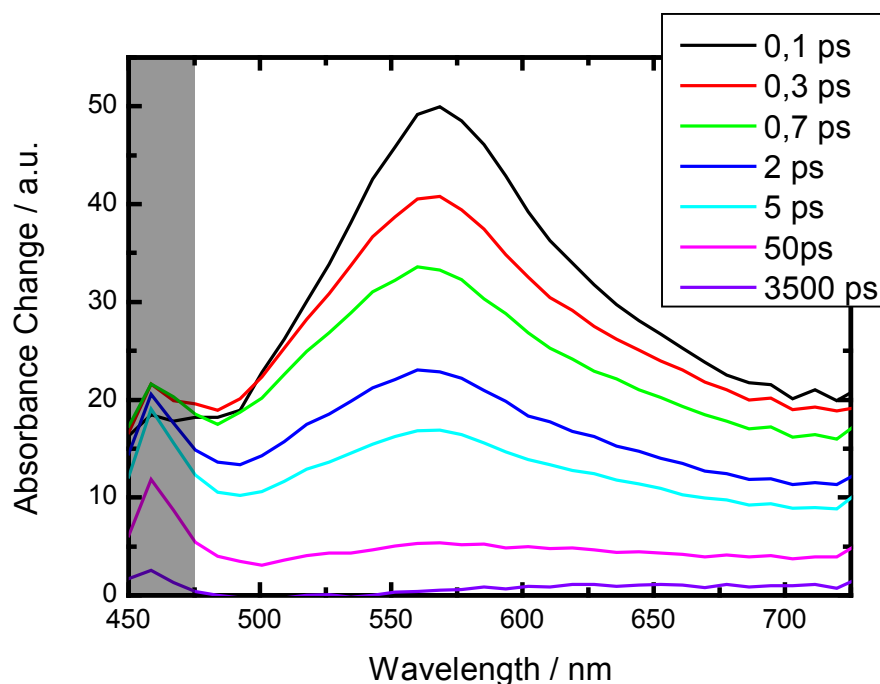


Abbildung 7.6: Transiente Absorptionsspektren von α -DCA-Kristallen. Die ESA-Bande bei 570 nm zerfällt innerhalb von 5 ps. Das Signal das vom Klebstoff herrührt (grauer Bereich), ist auch zu deutlich späteren Zeiten erkennbar.

und 1,7 ps modelliert werden. Das verbleibende Signal zerfällt dann nichtexponentiell im Bereich von einigen Pikosekunden bis Nanosekunden.

7.3 Röntgenbeugung

Das langfristige Ziel in der Untersuchung der Excimerbildung in DCA-Kristallen ist die direkte Beobachtung der Abstandsänderung zwischen den Molekülen in Echtzeit. Hierzu soll in naher Zukunft das in Kapitel 2 beschriebene Experiment eingesetzt werden. Als Vorexperiment wurde versucht, am 2-Kreis-Röntgen-Diffraktometer durch Dauerstrichbelichtung eine Strukturänderung im Kristall hervorzurufen. Diese könnte sich im Röntgenbeugungsbild auf zwei verschiedene Weisen äußern: Eine Variation des Gitters ergibt neue Positionen für die Reflexe, eine Änderung der Basis beeinflusst deren Intensität.

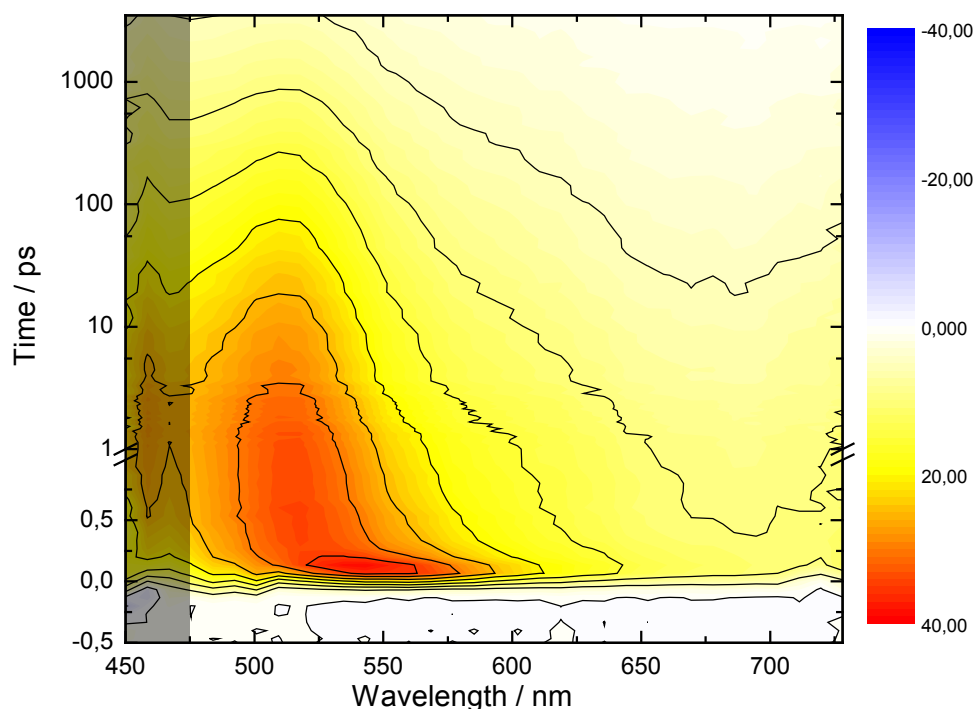


Abbildung 7.7: 2D-Auftragung der Absorption von β -DCA-Kristallen. Deutlich ist das sehr schnelle Schieben der Absorption von 550 nm nach 520 nm zu erkennen. Im grauen Bereich um 465 nm ist wieder das Signal des Klebstoffs zu sehen.

Für diese Messung wurde das in Kapitel 4.3 beschriebene Zwei-Kreis-Röntgen-Diffraktometer leicht modifiziert. Eine Quecksilberbogenlampe¹, deren UV-Licht über eine Glasfaser in die Abschirmkammer gelenkt wurde, beleuchtete die Kristalle. Zur Kühlung diente ein variabler Luftstrom entlang der Kristalllängsachse. Bei voller Leistung reichte die Intensität der Lampe aus einen Kristall so stark zu erhitzen, dass dieser sublimierte, daher wurde die Leistung für die weiteren Versuche auf weniger als 112 mW beschränkt. Diese Leistung entspricht ungefähr 2×10^{17} Photonen pro Sekunden, von denen aber nur ein geringer Anteil (weniger als 1 %) auf die Probe abgebildet werden konnte.

Abschätzung der Signaländerung

Zum Erkennen der Strukturänderung ist es notwendig, dass sich ein Prozent der Moleküle im Excimer-Zustand befindet ($\Delta S = 0,01$). Andernfalls ist die Signaländerung zu klein um detektiert zu werden. Für ein einzelnes Molekül bedeutet dies, dass es sich mit einer Wahrscheinlichkeit von einem Prozent im Excimerzustand befinden

¹Typ: Lightningcure L8444, Hersteller: Hamamatsu

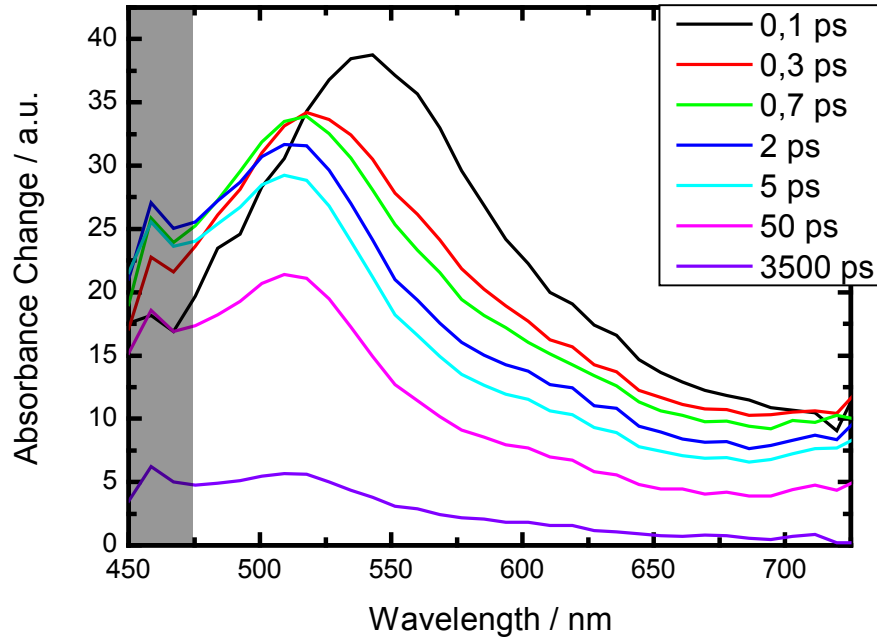


Abbildung 7.8: Transiente Absorptionsspektren von β -DCA-Kristallen. Der Übergang findet auf einer Zeitskala von 1 ps mit einem isosbestischen Punkt bei 520 nm statt. Das Klebstoffsignal im grauen Bereich bei 465 nm verhält sich unabhängig davon.

muss. Mit der Zerfallsrate des Excimerzustands $k_E = 1/\tau_E$ wird die benötigte Anregungsrate k_I (und damit Photonen pro Sekunde $\frac{\#Ph}{s}$) abgeschätzt. Da ein Photon ausreicht um aus zwei Molekülen ein Excimer zu bilden, muss die bestimmte Rate zusätzlich durch einen Faktor 2 geteilt werden.

$$\frac{\#Ph}{s} = k_I = \frac{0,01}{2} k_E = \frac{0,01}{2\tau_E} \quad (7.1)$$

Bei einer mittleren Lebensdauer τ_E von 20 ns ergibt sich daraus, dass jedes Molekül 250 000 Photonen in der Sekunde absorbieren müsste. Die zugeführte Wärmemenge pro Molekül ΔQ pro Sekunde wird abgeschätzt, indem man annimmt, dass die Energiedifferenz ΔE zwischen einem absorbierten Photon bei 367 nm (der stärksten Linie der Lampe) und einem Fluoreszenzphoton bei 525 nm (Schwerpunkt der Fluoreszenzbande) als Wärme im Molekül deponiert wird.

$$\Delta Q = \Delta E \cdot k_I \cdot 1 s \quad (7.2)$$

Mithilfe der Avogadro-Zahl N_A und der molaren Masse m_{mol} von DCA wird die Masse eines Moleküls aus m_{mol}/N_A berechnet. Mit der in [SW12] für Anthrazen

angegebenen spezifischen Wärme c_T von $1,3 \text{ J}/(\text{gK})$ kann damit die Erwärmung des Kristalls pro Sekunde abgeschätzt werden.

$$\Delta T = \frac{\Delta Q \cdot N_A}{c_T \cdot m_{mol}} \quad (7.3)$$

Einsetzen der Werte ergibt eine Erwärmung von zirka 200 000 Kelvin pro Sekunde. Es ist daher zu erwarten, dass man unter der Sublimationsschwelle keine Signaländerung beobachten kann. Allerdings wurden in anderen organischen Kristallen (zum Beispiel DIABN) schon Effekte beobachtet die erhebliche Änderungen im Beugungssignal hervorrufen können [Bra09]. In DIABN führte ein verändertes Dipolmoment einzelner Moleküle zu einer Reorganisation von vielen sie umgebenen Molekülen und veränderte so die Beugungsintensität um mehrere Prozent, obwohl nur ein Anteil von 0,01 % angeregt war.

Messergebnisse

Als erste Messreihe wurde bei fester Kameraposition der Kristall um seine Längsachse gedreht. Dabei konnte bei verschiedenen Reflexen zwischen der Messung ohne Belichtung, Messung mit Belichtung und der abschließenden Kontrollmessung kein Intensitätsunterschied festgestellt werden. In den weiteren Messungen wurde auf der CCD-Kamera der $(0 \bar{1} 1)$ -Reflex beobachtet, der stärkste DCA-Reflex, bei einem Winkel von $10,62^\circ$.

Mit fixierter Kamera äußert sich eine Änderung der Reflexposition in einer veränderten Position auf dem CCD-Chip, ausgedrückt in Pixeln. Durch die Breite der Rocking-Kurve ist die Beugungsbedingung auch für leicht veränderte Winkel noch erfüllt, auch wenn der Kristallwinkel nicht nachgeführt wird. In Abbildung 7.9 sind die Ergebnisse der ersten drei Messreihen dargestellt. Hier wurde die Leistung der Lampe bei unterschiedlicher Kühlleistung erhöht. Alle drei Messreihen zeigen eine deutliche Veränderung der Reflexposition mit steigender Leistung. Diese Veränderung liegt bei gekühltem Kristall jedoch unter 50 Pixeln. Die Messreihe für den ungekühlten Kristall zeigt eine mehr als dreimal so starke Ablenkung, vor allem für die Messung bei maximaler Leistung. Dies ist ein starkes Indiz für eine temperaturbedingte Änderung des Ablenkwinkels und nicht für eine strukturelle Änderung des Kristalls.

Diese Vermutung kann verifiziert werden, indem man den zeitlichen Verlauf der Reflexposition betrachtet. Dafür wurde der Mess- und Auswerteprozess automatisiert. Die Kamera kann den interessanten Bereich mit einer Wiederholrate von 1,342 Sekunden auslesen. Mit der Software ImageJ² wurde für jedes Bild ein Profil erstellt, das in Origin 8.6³ mit einer Gaussfunktion angepasst wurde. Der Mittelwert dieser Gaussfunktion ergibt die Reflexposition. In der Abbildung 7.10 sind zwei Messreihen à 40 Sekunden dargestellt.

²Bildbearbeitungssoftware der National Institutes of Health

³Hersteller: OriginLabs

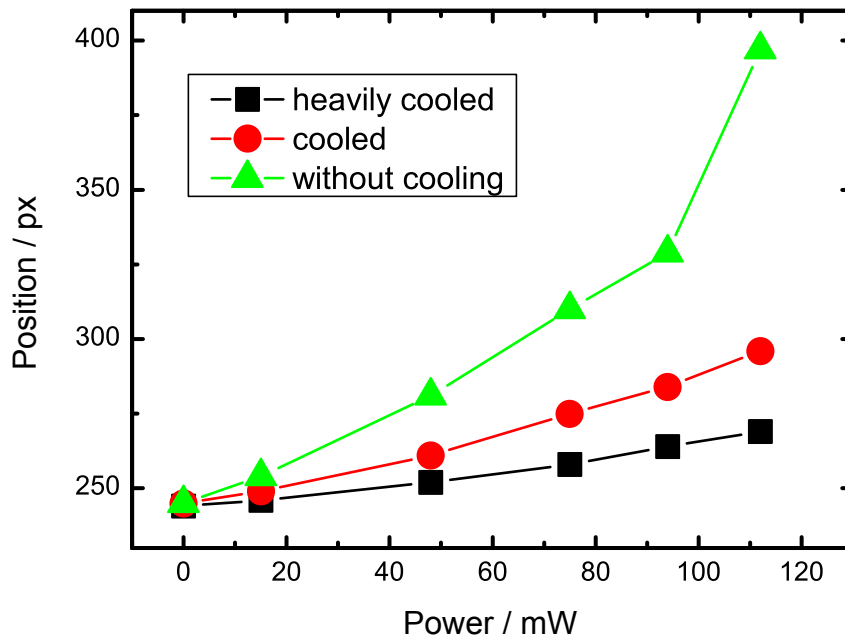


Abbildung 7.9: Reflexposition bei unterschiedlichen Intensitäten und Kühlungsleistung. Mit steigender Pumpleistung ändert sich die Position des Reflexes systematisch. Je stärker der Kristall gekühlt wird, desto kleiner sind die Änderungen.

In Teil a) ist keine Kühlung aktiviert, die Beleuchtung nur in den rot hinterlegten Bereichen. Die zeitliche Abhängigkeit ist deutlich zu erkennen, was einen thermischen Effekt nahelegt. Während der ersten Beleuchtung existiert bei etwa zehn Sekunden ein kleines Plateau bei einer Position von 170 Pixeln, das bei der zweiten Erwärmung allerdings fehlt. Eine mögliche Erklärung ist, dass der Kristall die zugeführte Wärme an die Kristallhalterung abführt und so ein vorübergehendes thermisches Gleichgewicht erreicht. Nach weiteren fünf Sekunden ist der Bereich der Kristallhalterung allerdings auch aufgewärmt, sodass die thermische Ausdehnung des Kristalls weitergeht. Bei der zweiten Belichtungsphase fünf Sekunden später ist die Kristallhalterung immer noch warm, sodass hier der Aufwärmprozess schneller stattfindet und das Plateau entfällt.

In Teil b) ist der umgekehrte Fall dargestellt: Die Beleuchtung ist über den vollen Zeitraum aktiviert, die Kühlung wird nur im blau hinterlegten Bereich aktiviert. In diesem Bereich wandert die Position des Reflexes von der ungekühlten Gleichgewichtsposition bei etwa 220 auf die gekühlte Gleichgewichtsposition bei etwa 50. Auch hier sieht man wieder ein Plateau bei zirka 150 Pixeln, das aufgrund der hier

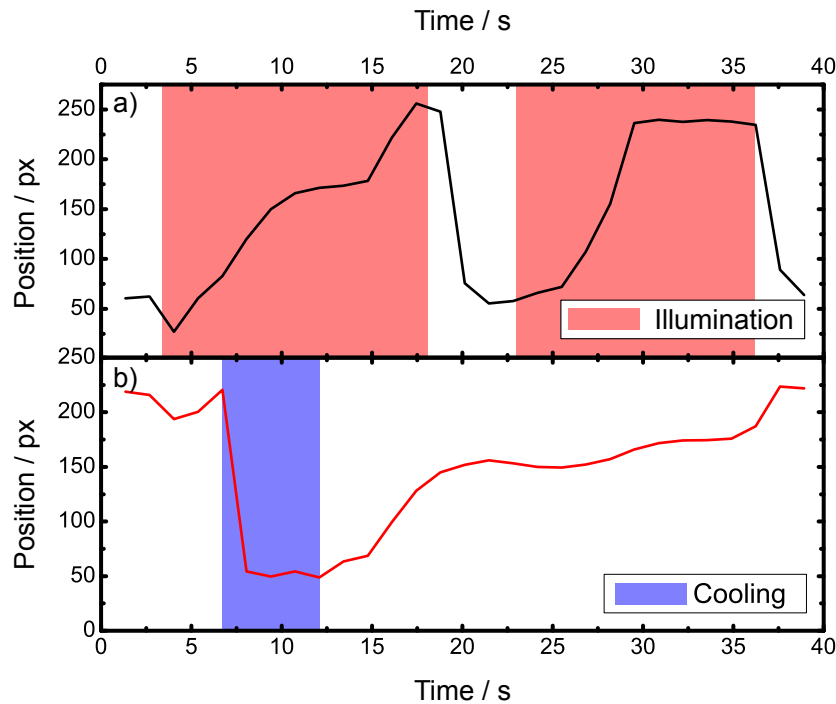


Abbildung 7.10: Zeitliche Variation von Belichtung und Kühlung. In Abbildung a) befindet sich der Kristall zunächst im thermischen Gleichgewicht bei ausgeschalteter Lampe. Mit Beginn der Belichtung (dargestellt durch hellroten Hintergrund) wandert der Reflex in Richtung größerer Werte. In Abbildung b) wird der Kristall dauerhaft belichtet und nur während der blau hinterlegten Zeit gekühlt. Auch hier wandert der Reflex mit zunehmender Erwärmung zu größeren Werten.

etwas geringer gewählten Beleuchtungsintensität deutlich länger bestehen bleibt. Am Ende des Messzeitraums befindet sich der Reflex wieder in der Gleichgewichtsposition bei 220 Pixeln.

Diese beiden Messreihen zeigen eindeutig, dass die beobachteten Veränderungen rein thermischer Natur sind. Eine mögliche Strukturänderung wird von diesen starken Signalen überdeckt. Eine Verbesserung des Versuchs wäre eine Kühlung auf Stickstofftemperatur, da zum einen eine höhere Wärmeleistung abtransportiert werden könnte und zum anderen nach [May81] die Lebensdauer des Excimers deutlich zunimmt, wodurch eine niedrigere Beleuchtungsintensität ausreichen würde.

8 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse aus den Kapiteln 6 und 7 zusammengefasst, verglichen und diskutiert. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf den Parallelen zwischen der Excimerbildung von 9,10-Dichloroanthrazen in Lösung und im Kristall.

Die stationären Messungen zeigen, dass DCA in niedriger Konzentration eine strukturierte Absorption und Fluoreszenz mit einem kleinen Stokes-Shift aufweist. Dies ist für nicht interagierende Moleküle in Lösung zu erwarten. Wenn die Konzentration bis zur Löslichkeitsgrenze erhöht wird, beobachtet man ein verändertes Emissionsspektrum mit einer breiten, rotverschobenen Bande. Dieses Verhalten liefert einen direkten Hinweis auf stark interagierende Moleküle die Komplexe bilden. Da diese Veränderung nur im angeregten Zustand zu sehen ist kann davon ausgegangen werden, dass dieser Komplex ein Excimer ist. Diese Annahme wird durch Auswertung der Fluoreszenzintensitäten und -lebensdauern anhand von Stern-Volmer-Auftragungen unterstützt.

Die beiden Kristallformen von DCA zeigen starke Unterschiede in ihren Fluoreszenzspektren, die man als Hinweis auf ebenfalls starke Unterschiede in der Interaktion zwischen den Molekülen interpretieren kann. Während α -DCA ein schmales Spektrum mit dem Maximum bei 470 nm besitzt, liegt bei β -DCA das Maximum bei 520 nm. Das β -DCA-Spektrum weist außerdem eine viel größere spektrale Breite auf. Diese Unterschiede deuten bei β -DCA auf das Vorhandensein eines Dimers hin. Ob es nur im angeregten Zustand existiert, also ein Excimer ist, und ob in α -DCA kein Dimer gebildet wird, kann nur mit zeitaufgelösten Messungen entschieden werden. Diese können mit den entsprechenden Messungen für DCA in Lösung verglichen werden, bei denen Excimerbildung beobachtet wurde.

Die zeitaufgelösten Messungen an α -DCA-Kristallen zeigen keine spektrale Entwicklung im Pikosekunden- oder Nanosekundenzeitbereich. Das entsprechende Verhalten ist für verdünnte Lösungen mit nicht interagierenden Monomeren zu beobachten. Das lässt den Schluss zu, dass in der α -Kristallform und in verdünnten Lösungen keine Excimerbildung stattfindet.

Fluoreszenzmessung von β -DCA und hochkonzentrierter Lösung

Die Eigenschaften der beiden Systeme, in denen Excimerbildung stattfindet beziehungsweise vermutet wird, hochkonzentrierte Lösungen und β -DCA-Kristalle, werden in den Abbildungen 8.2 bis 8.5 verglichen. Hier wird systematisch die gleiche Kodierung der Messergebnisse verwendet. Für alle monomerischen Spektren und Zeitverläufe wird rot verwendet, für alle excimerischen schwarz. Bei den Fluoreszenz-

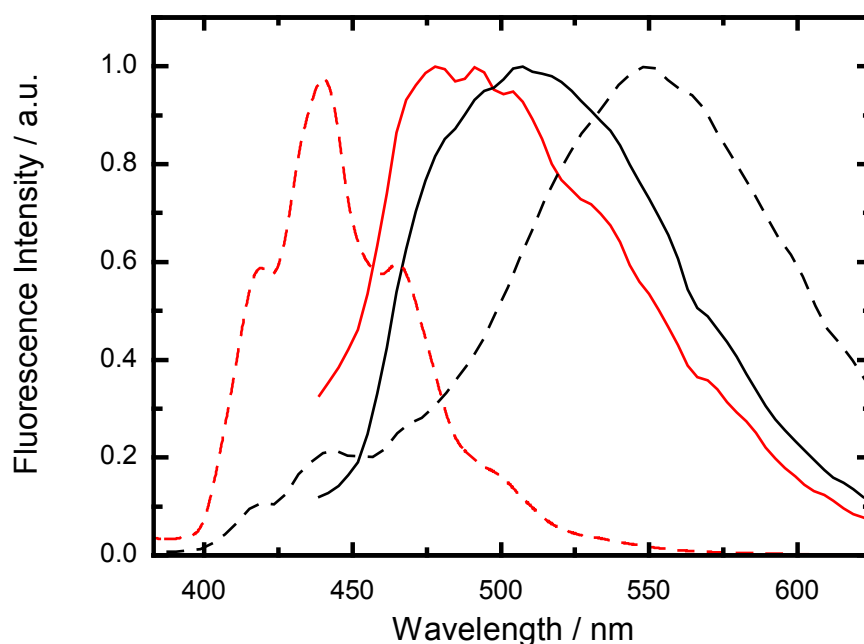


Abbildung 8.1: Vergleich der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren. Die Spektren in hochkonzentrierter Lösung sind gestrichelt dargestellt, β -DCA-Spektren sind mit durchgezogenen Linien dargestellt. Die roten Spektren stellen dabei die Emissionen zu frühen Zeiten dar (90 ps bis 240 ps in Lösung und 1,1 ps bis 5 ps im Kristall), während die schwarzen Spektren über späte Zeiten (8 ns bis 9,3 ns in Lösung und 30 ps bis 70 ps im Kristall) integriert sind.

spektren fällt eine Ähnlichkeit zwischen der Fluoreszenz der Lösung zu frühen Zeiten (gestrichelte rote Linie, integriert von 90 ps bis 240 ps) und der Dauerstrichfluoreszenz der monomeren, niedrigkonzentrierten Lösung (Abbildung 6.1) auf. Im Gegensatz dazu kann man zu späten Zeiten (von 8 ns bis 9,3 ns, schwarze gestrichelte Linie) eine stark rotverschobene excimerähnliche Fluoreszenz beobachten.

Ähnliche Signaturen können für β -DCA-Kristalle gefunden werden, wenn sie auch weniger stark ausgeprägt sind. Zu frühen Zeiten (von 1,1 ps bis 5 ps, rote durchgezogene Linie) liegt die Emission bei zirka 480 nm und verschiebt für späte Zeiten (30 ps bis 70 ps, schwarze durchgezogene Linie) um zirka 30 nm ins Rote. Die Verschiebung ist dabei deutlich kleiner als für die Lösung.

Zum Vergleich der Zeitabhängigkeiten werden in Abbildung 8.3 die Zeitverläufe der kurz- und langwelligen Fluoreszenzkomponenten der beiden Proben gezeigt. Hierfür wird jeweils aus den monomeren (rot, M) und excimerischen Bereichen (schwarz, E) über die schraffierten beziehungsweise halbtransparenten Wellenlängenbereiche integriert in Abbildung 8.3. In Teil a) sind die beiden Transienten für die hochkon-

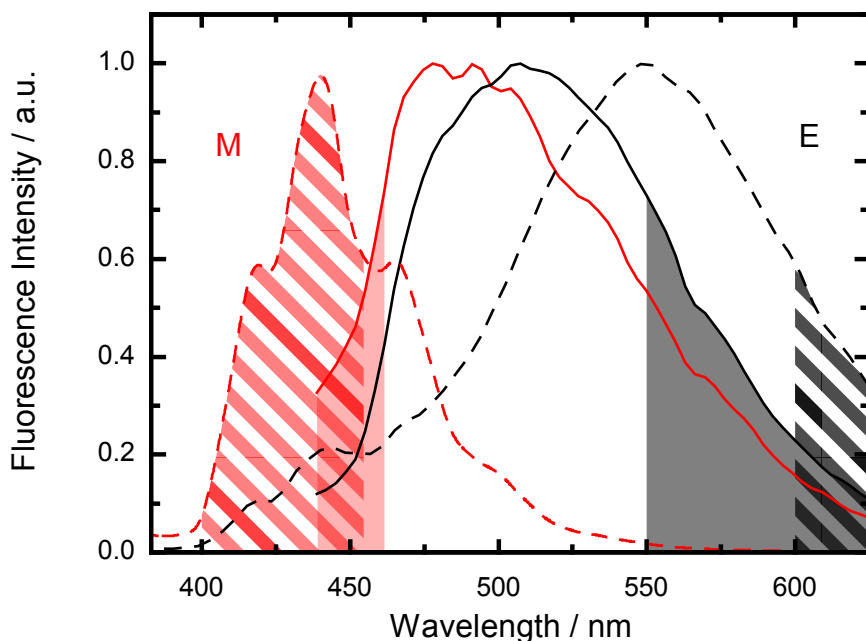


Abbildung 8.2: Vergleich der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren. Die halbtransparenten beziehungsweise schraffierten Flächen stellen die Wellenlängenbereiche über die für die Zeitverläufe in Abbildung 8.3 integriert wird. *M* steht für die beiden monomerischen Bereiche, *E* für excimerische Bereiche.

zentrierte Lösung gezeigt. Es ist offensichtlich, dass die Bildung des Excimers mit derselben Zeitkonstante von 750 ps geschieht, wie der Zerfall des Monomers. Für die in Teil b) gezeigten Messungen an β -DCA kann ein ähnliches Verhalten beobachtet werden. Allerdings findet der Vorgang mit deutlich schnelleren Zeitkonstanten statt, wie man auch am Vergleich der beiden Zeitachsen sehen kann. Die Zeitauflösung der Streak-Kamera reicht jedoch nicht aus um diesen Vorgang mit ausreichender Präzision aufzulösen.

Absorptionsmessungen an β -DCA und hochkonzentrierter Lösung

Eine entsprechende Analyse der Absorptionsmessungen ist in den Abbildungen 8.4 und 8.5 durchgeführt. Die Abbildung 8.4 zeigt transiente Spektren für frühe (rot) und späte (schwarz) Verzögerungszeiten. Die Daten der Lösung haben dabei gestrichelte Linien, die Daten des β -Kristalls durchgezogene Linien. Die entsprechenden Zeiten der transienten Spektren sind in der Abbildung angegeben. Sowohl im Kristall als auch in Lösung schiebt das Maximum der ESA zu kürzeren Wellenlängen. Die Zeitverläufe sind, für die vier spektralen Positionen die durch Pfeile gekennzeichnet sind, in

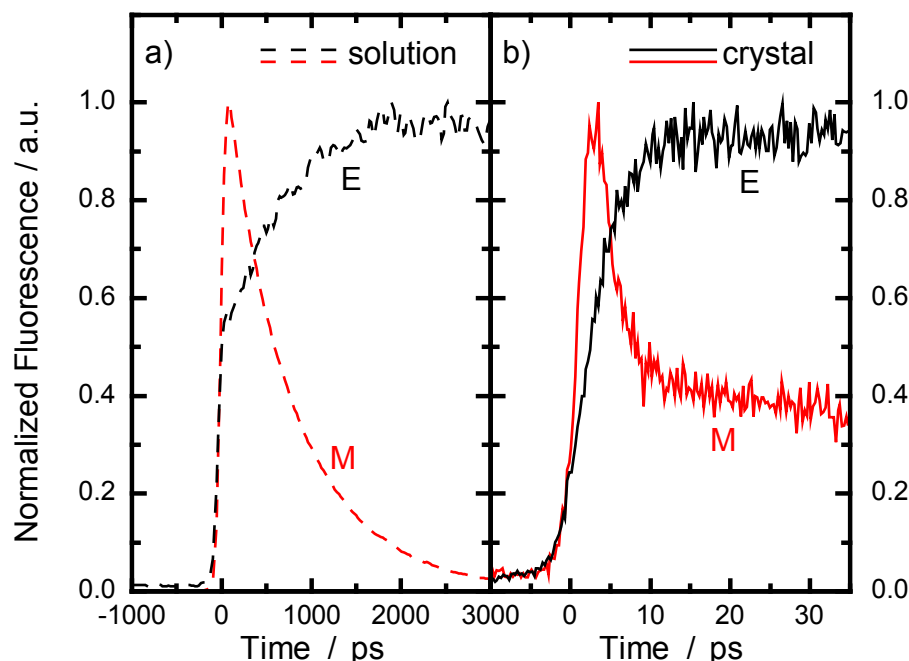


Abbildung 8.3: Zeitverlauf der Fluoreszenz in Monomer- und Excimerregion. In Teil a) sind die Zeitaufverläufe in Lösung für Monomer- (M) und Excimerbereiche (E) dargestellt. Sie werden durch Integration über die in Abbildung 8.2 schraffierten Bereiche erhalten. Eine entsprechende Auftragung ist in Teil b) für β -DCA vorgenommen. Die Integrationsbereiche sind hier die halbtransparenten Bereiche.

Abbildung 8.5 dargestellt. In Teil a) sind die spektralen Signaturen des Monomers (rot), beziehungsweise Excimers (schwarz) in Lösung dargestellt, Teil b) zeigt die entsprechenden Zeitabhängigkeiten für β -DCA-Kristalle.

Der Abfall der monomerischen und der Anstieg der excimerischen Signaturen findet jeweils mit den gleichen Zeitkonstanten statt. Für den Prozess in Lösung kann eine Zeitkonstante von zirka 1 ns bestimmt werden, was innerhalb der Messgenauigkeit mit der des Emissionsexperiments (750 ps) übereinstimmt. Für die β -DCA-Kristalle ist die Kinetik deutlich schneller, kann aber zeitlich gut aufgelöst werden. Der Prozess kann durch eine biexponentielle Funktion angepasst werden, mit einer dominanten Zeitkonstante von 150 fs und einer schwächeren von 1,7 ps. Daraus ergibt sich die Excimerbildungsrate zu $7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Dies liegt in einem ähnlichen Bereich, wie er in [May81] für tiefe Temperaturen bestimmt wurde.

Die starke Ähnlichkeit der spektralen und zeitlichen Entwicklung der konzentrierten DCA-Lösungen und β -DCA-Kristallen legt nahe, dass in beiden Systemen Excimerbildung stattfindet. Diese kann anhand einer Rotverschiebung der Fluores-

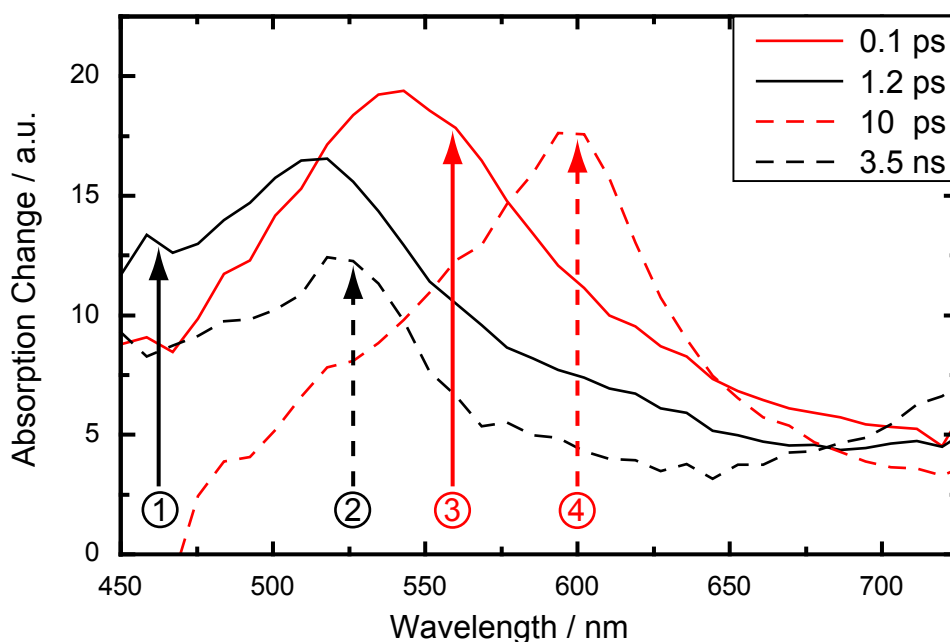


Abbildung 8.4: Vergleich der zeitaufgelösten Absorptionsspektren. Für eine hochkonzentrierte Lösung (gestrichelte Linien) und β -DCA (durchgezogene Linien) sind transiente Spektren zu frühen (rot) und späten Zeiten (schwarz) abgebildet. Die Pfeile zeigen die spektralen Positionen an denen die Zeitverläufe für Abbildung 8.5 ausgewählt wurden.

zenz und einer Blauverschiebung der ESA-Bande identifiziert werden. Diese beiden entgegengesetzten Verschiebungen können gut erklärt werden, wenn man von einer energetischen Absenkung des angeregten Zustands durch die Excimerbildung ausgeht. Erstaunlicherweise zeigt DCA in Lösung eine stärkere spektrale Verschiebung als der dicht gepackte β -DCA-Kristall, während der Übergang im Kristall sehr viel schneller erfolgt.

Dieses Verhalten lässt sich durch die unterschiedlichen Eigenschaften von Lösung und Kristall erklären. In Lösung ist das elektronisch angeregte DCA-Molekül zunächst von Lösungsmittelmolekülen umgeben. Bevor es ein Excimer bilden kann, muss es erst diffusiv ein weiteres, nicht angeregtes Molekül treffen. Selbst bei den höchsten verwendeten Konzentrationen dauert dies mehrere hundert Pikosekunden. Wenn dieser Diffusionsprozess abgeschlossen ist, können diese beiden DCA-Moleküle sich ohne äußere Zwänge anordnen und bilden ein ideales Excimer mit einer starken Interaktion und entsprechend starken energetischen und daher auch spektralen Verschiebungen. Im β -DCA-Kristall hingegen erlaubt die dichte Packung eine Interaktion von DCA-Molekülpaares ohne einen vorhergehenden Diffusionsprozess. Die DCA-Moleküle

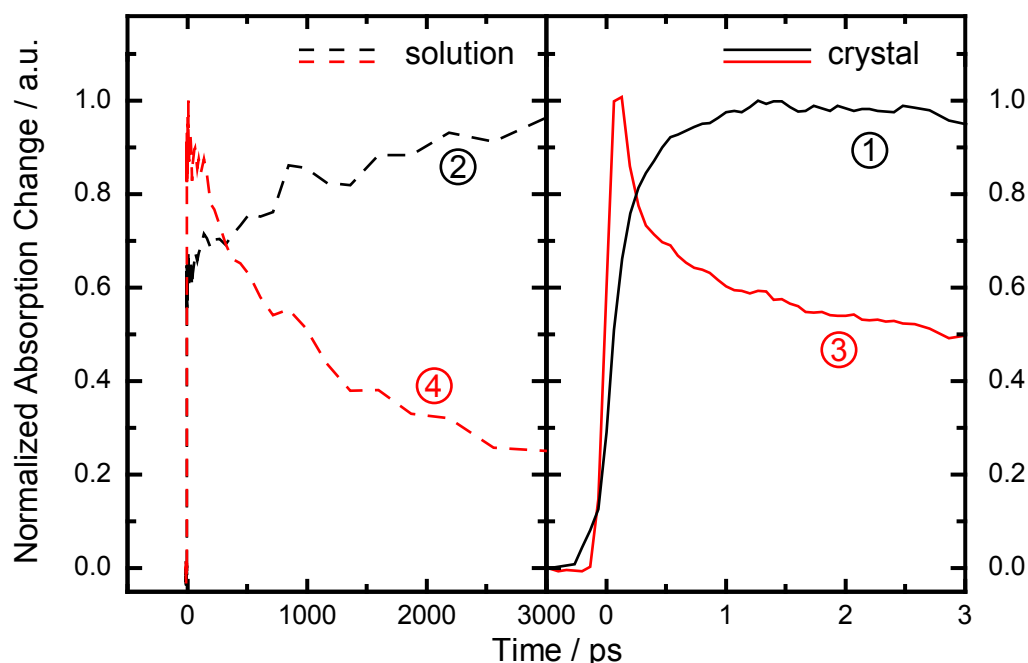


Abbildung 8.5: Zeitverlauf der Absorption in Monomer- und Excimerregion. Für Kristall (Graphen eins und drei) und Lösung (zwei und vier) ist die Zeitabhängigkeit der Monomersignatur (rot) und Excimersignatur (schwarz) aufgetragen. Die spektralen Positionen der Transienten sind in Abbildung 8.4 angegeben.

sind bereits ausgerichtet und die Excimerbildung geht ohne Verzögerung vonstatten. Eine ideale Anordnung wird dagegen durch die starre Kristallstruktur verhindert, was zu einer deutlich kleineren spektralen Verschiebung führt.

Interessanterweise kann in α -DCA kein Excimerzustand beobachtet werden, obwohl die Kristallanordnung ähnlich dicht und mit ähnlichen Abständen wie in β -DCA ist. Das Fehlen eines Excimers kann jedoch auf die räumliche Anordnung der Moleküle zurückgeführt werden: In α -DCA sind benachbarte Moleküle um 60° zueinander rotiert. Dies verhindert die starke Interaktion der Elektronensysteme, die für einen Energiegewinn bei einer Excimerbildung nötig ist. Im Gegensatz dazu sind die Moleküle in β -DCA parallel orientiert, was ausreichend elektronische Interaktion erlaubt.

Vorhergehende Untersuchungen über das Verhalten von α -DCA hatten diskutiert inwiefern ein Excimerzustand beobachtet werden könnte [ŽJD83, FFM94]. Zeitaufgelöste Reflektivitätsexperimente hatten diesen Excimerzustand einer Resonanz bei 550 nm zugewiesen [FFM94], welche von der spektralen Position des Excimerzustands in β -DCA und Lösung (520 nm) abweicht. Die beobachtete Bande bei 550 nm

ist vergleichbar mit dem Absorptionsmaximum zu frühen Verzögerungszeiten für β -DCA, welche wir dem Monomierzustand zugeordnet haben. Allerdings wird mit der transienten Absorptionsspektroskopie in dieser Arbeit der komplette Kristall untersucht, während Reflektivitätsspektroskopie an Mikrokristalliten hauptsächlich Oberflächeneffekte widerspiegelt. An der Oberfläche können sogenannte „trapped states“ oder Abweichungen von der Kristallstruktur zu den beobachteten Effekten führen. Eine temperaturabhängige Untersuchung der Emissionseigenschaften [ŽJD83] wies einer bei Raumtemperatur bei 480 nm gefundenen Bande ein excimerisches Verhalten zu. Diese Bande kann auch in den hier vorgestellten Messungen gefunden werden, allerdings zeigt sie keine zeitliche Entwicklung. Eine mögliche Excimerbildung kann daher aufgrund unserer Untersuchungen ausgeschlossen werden.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Doktorarbeit beschäftigte sich mit den Strukturänderungen in Molekülkristallen. Im ersten Teil wurde der Aufbau einer Laserplasmaquelle beschrieben, mit dem Änderungen der Kristallstruktur direkt beobachtet werden können. Der zweite Teil befasste sich mit Messungen an DIABN-Kristallen mit einer Röntgen-Streak-Kamera. Der Hauptteil der Doktorarbeit (Kapitel 6 bis 8) untersucht die Excimerbildung in 9,10-Dichloroanthrazen. Für dieses Molekül erwartet man sich aus zukünftigen zeitaufgelösten Röntgenbeugungsexperimenten interessante Erkenntnisse, die die hier vorgestellten Ergebnisse erweitern werden.

Aufbau einer Laserplasmaquelle

Zur Beobachtung von Strukturänderungen in Molekülkristallen wurde ein Anreg-Abtast-Experiment zur Röntgenbeugung aufgebaut. Ein Lasersystem mit mehreren Verstärkerstufen liefert einen Anregimpuls, sowie einen deutlich intensiveren Impuls, der der Erzeugung des Röntgenabtastimpulses dient. Dazu wird der Laserimpuls auf ein Kupferband fokussiert und erzeugt dort ein Plasma. Die Elektronen dieses Plasmas werden auf das Kupfer beschleunigt und erzeugen dort charakteristische Kupfer- K_α -Strahlung. Eine Röntgenoptik bildet diese Röntgenquelle auf den Probenkristall ab, auf dem der Röntgenimpuls mit dem Anregimpuls überlagert wird. Die Signaländerung wird mithilfe einer CCD-Kamera detektiert, auf der nach der Beugung an der Probe etwa 10^4 Photonen/s erreicht werden. Es konnte gezeigt werden, dass zeitaufgelöste Messungen grundsätzlich möglich sind und dass die Röntgenintensität ausreicht, um die Reflexe von Molekülkristallen zu beobachten. Allerdings muss das Signal-Rausch-Verhältnis noch weiter verbessert werden, um erfolgreich zeitaufgelöste Messungen an Molekülkristallen durchführen zu können.

Transmissionsmessungen an einer Röntgen-Streak-Kamera

Eine mögliche Probe für dieses Experiment ist DIABN, an dem schon erste zeitaufgelöste Röntgenmessungen durchgeführt wurden [Bra07, Bra09]. Der hierbei beobachtete Effekt kann auch in Röntgentransmissionsmessungen genauer untersucht werden. Hierzu wurde eine an der Advanced Photon Source betriebene Röntgen-Streak-Kamera zu einem Transmissionsexperiment ausgebaut. Leider konnten in der Kürze der Messzeit keine eindeutigen Signale gemessen werden. Mit einigen Verbesserungen wäre das Experiment in der Lage, diesen Effekt nachzuweisen.

Excimerbildung von 9,10-Dichloroanthrazen

Eine interessante Probe für zeitaufgelöste Röntgenbeugung ist DCA, ein polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff. Obwohl an diesem System schon Untersuchun-

gen durchgeführt worden sind [Kra82, Lud82, May81], ist die Excimerbildung (zum Beispiel in Lösung) noch weitgehend unverstanden. Messungen mit zeitaufgelöster Emissions- und Absorptionsspektroskopie wurden an gelösten Proben mit unterschiedlicher Konzentration durchgeführt. Man beobachtet dabei eine Beschleunigung des Monomerzerfalls mit steigender Konzentration von 7,4 ns auf 750 ps. Diese Beschleunigung hat ihre Ursache in der Excimerbildung, die bei hohen Konzentrationen deutlich schneller vonstatten geht, da sie diffusionslimitiert ist. Damit wird der fluoreszierende angeregte Zustand über einen zweiten Kanal entvölkert. Mit der Absorptionsspektroskopie kann zudem festgestellt werden, dass bei diesem Übergang kein Zwischenzustand existiert, da isosbestische Punkte beobachtet werden können.

Ähnliche Untersuchungen wurden auch für die beiden Kristallformen, α und β , durchgeführt. Obwohl es einige Veröffentlichungen in diesem Bereich gab, besteht keine Einigkeit darüber, ob in der α -Form eine Excimerbildung auftritt. Außerdem konnte die Excimerbildungsrate der β -Form bei Raumtemperatur nicht bestimmt werden. Ein Vergleich der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen zeigt für β -DCA eine spektrale Verschiebung durch Excimerbildung. In der α -Form fehlt diese Verschiebung vollständig. Ein entsprechendes Verhalten kann auch in den Absorptionsmessungen beobachtet werden, wodurch man eine Excimerbildung in der α -Form ausschließen kann. Desweiteren kann durch die höhere Zeitauflösung für β -DCA eine Excimerbildungsrate zu $7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden.

Diese Unterschiede zwischen den Kristallformen untereinander und dem Verhalten in Lösung können mit Blick auf die Struktur erklärt werden. Während die Moleküle in der β -Form in einem Stapel fast perfekt parallel ausgerichtet sind und so auch im Kristall ein Excimer bilden können, sind die Moleküle in der α -Form um 60° gegeneinander verdreht, was jede Excimerbildung verhindert. Die Excimerbildung in Lösung wird dagegen von der Diffusion kontrolliert, wodurch sie deutlich verlangsamt wird. Der energetische Gewinn durch die Excimerbildung in Lösung ist allerdings deutlich größer, da die perfekte Anordnung nicht durch ein Kristallgitter behindert wird. Dies führt zu deutlich größeren spektralen Verschiebungen.

Ausblick

In dieser Doktorarbeit wurden die Grundlagen für zeitaufgelöste Röntgenexperimente am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik gelegt. Es steht mit der Laserplasmaquelle ein experimenteller Aufbau zur Verfügung, mit dem zum einen Röntgentransmissionsmessungen an DIABN durchgeführt werden können, aber auch Röntgenbeugungsexperimente an DCA. Für beide Moleküle sind die notwendigen Vorarbeiten geleistet, sodass die in Zukunft gewonnenen Daten der Röntgenmessungen direkt interpretiert werden können.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Bragg-Reflexion an Kristallebenen.	4
2.2	Schema zur Erzeugung von Röntgenimpulsen.	7
2.3	Aufbau zur zeitaufgelösten Röntgenbeugung.	13
2.4	Schaltbild des Sicherheitskreises.	21
3.1	Duale Fluoreszenz von DIABN	24
3.2	DIABN-Kristall mit Kristallstruktur	26
3.3	Schema zur Synchronisierung von Laser und Synchrotron	28
3.4	Schema zur Impulsabfolge.	29
3.5	Aufbau der Röntgen-Streak-Kamera	30
3.6	Messung an DIABN in (0 0 4)-Geometrie	35
4.1	Kristallzucht aus Lösung	38
4.2	Kristallzucht durch Sublimation	40
4.3	Zwei-Kreis-Röntgendiffraktometer	42
5.1	Absorption und Emission eines Moleküls.	44
5.2	Primärer und sekundärer innerer Filtereffekt.	45
5.3	Typische Stern-Volmer-Auftragungen.	48
5.4	Schema zur Excimerbildung.	49
5.5	α - und β -Form von DCA.	51
5.6	Aufbau der Fluoreszenz-Streak-Kamera	53
5.7	Aufbau des Experiments für transiente Absorptionsmessungen.	55
6.1	Stationäre Spektren von DCA in Benzol.	58
6.2	Fluoreszenzspektren von DCA in Benzol.	59
6.3	Normierte Fluoreszenzspektren von DCA in Benzol.	60
6.4	Stern-Volmer-Auftragung aus stationären Messungen.	61
6.5	2D-Graph der Fluoreszenz von DCA in Benzol bei hoher Konzentration.	62
6.6	Zeitverlauf der Monomerfluoreszenz.	64
6.7	Stern-Volmer-Auftragung aus zeitaufgelösten Messungen.	65
6.8	Berechnete und gemessene Lebensdauer des angeregten Zustands.	66
6.9	Zeitverlauf der Excimerfluoreszenz	67
6.10	2D-Graph der Absorption von DCA in Benzol bei niedriger Konzen- tration.	69

6.11	Transiente Differenzpektren von DCA in Benzol bei niedriger Konzentration.	70
6.12	2D-Graph der Absorption von DCA in Benzol bei hoher Konzentration.	71
6.13	Transiente Differenzpektren von DCA in Benzol bei hoher Konzentration.	72
7.1	Fluoreszenz der α - und β -Form von DCA.	76
7.2	2D-Auftragung der Fluoreszenz der α -Form von DCA.	77
7.3	2D-Auftragung der Fluoreszenz der β -Form von DCA.	78
7.4	Vergleich der Fluoreszenzspektren der DCA-Kristalle.	79
7.5	2D-Auftragung der Absorption von α -DCA-Kristallen.	80
7.6	Transiente Absorptionsspektren von α -DCA-Kristallen.	81
7.7	2D-Auftragung der Absorption von β -DCA-Kristallen.	82
7.8	Transiente Absorptionsspektren von β -DCA-Kristallen.	83
7.9	Reflexposition bei Belichtung.	85
7.10	Zeitliche Variation von Belichtung und Kühlung	86
8.1	Vergleich der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren.	88
8.2	Vergleich der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren.	89
8.3	Zeitverlauf der Fluoreszenz in Monomer- und Excimerregion.	90
8.4	Vergleich der zeitaufgelösten Absorptionsspektren.	91
8.5	Zeitverlauf der Absorption in Monomer- und Excimerregion.	92

Tabellenverzeichnis

2.1	Erzeugung von Synchrotronstrahlung	9
2.2	Strahlenexposition in Deutschland.	16
2.3	Halbwertsdicken verwendeter Materialien bei verschiedenen Photo- nenenergien.	18
3.1	Die Kristallstruktur von DIABN	25
3.2	Parameter der APS	27
5.1	Die Kristallstrukturen von DCA.	50
6.1	Zeitkonstante der Monomerzerfalls in Abhängigkeit von der Konzen- tration.	64
6.2	Zeitkonstante der Monomerzerfalls in Abhängigkeit von der Temperatur	67

Literatur

- [98] *The Advanced Photon Source Facility: A Brief Introduction*. Advanced Photon Source Research 1(1) (Apr. 1998), S. 2.
- [Adv08] ADVANCED PHOTON SOURCE. *APS Science 2007*. Annual Report. Argonne: Argonne National Laboratory, 2008.
- [Ahr11a] B. AHR, M. CHOLLET, B. ADAMS, E. LUNNY, C. LAPERLE und C. ROSE-PETRUCK. *Picosecond X-ray absorption measurements of the ligand substitution dynamics of Fe(CO)(5) in ethanol*. Physical Chemistry Chemical Physics 13(13) (2011), S. 5590–5599.
- [Ahr11b] B. AHR. *Chemical Dynamics in the Condensed Phase: Time-resolved X-ray Imaging and Ultrafast X-ray Absorption Spectroscopy*. Diss. Brown University, 2011.
- [AM00] J. ALS-NIELSEN und D. MCMORROW. *Elements of Modern X-ray Physics*. 1. Aufl. Wiley & Sons, Dez. 2000.
- [AMM44] O. T. AVERY, C. M. MACLEOD und M. MCCARTY. *Studies on the Chemical Nature of the Substance Inducing Transformation of Pneumococcal Types*. The Journal of Experimental Medicine 79(2) (Feb. 1944), S. 137–158.
- [And07] ANDOR TECHNOLOGY. *Performance Booklet*. Technical Data Sheet. 2007.
- [Bar05] M. BARGHEER, N. ZHAVORONKOV, R. BRUCH, H. LEGALL, H. STIEL, M. WOERNER und T. ELSAESSER. *Comparison of focusing optics for femtosecond X-ray diffraction*. Applied Physics B-Lasers and Optics 80(6) (Jan. 2005), S. 715–719.
- [BB13] W. H. BRAGG und W. L. BRAGG. *The reflection of X-rays by crystals*. Proceedings of the Royal Society of London Series A - Containing Papers of a Mathematical and Physical Character 88(604) (Juni 1913), S. 428.
- [Ber71] I. B. BERLMAN. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*. Academic Press, 1971.
- [BK68] J. B. BIRKS und A. A. KAZAZ. *Excimer Fluorescence. XII. The Pyrene Crystal Excimer Interaction Potential*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences 304(1478) (Apr. 1968), S. 291–301.

- [BKP10] S. L. BHATTAR, G. B. KOLEKAR und S. R. PATIL. *FRET Between Anthracene and Proflavine Hemisulphate in Micellar Solution and Analytical Application on Determination of Proflavine Hemisulphate*. Journal of Dispersion Science and Technology 32(1) (2010), S. 23–27.
- [Bon06] A. BONVALET, A. DARMON, L. LAMBRY und J. MARTIN. *1 Kilohertz tabletop ultrashort hard x-ray source for time-resolved x-ray protein crystallography*. Optics Letters 31(18) (Sep. 2006), S. 2753–2755.
- [Bor10] M. BORLAND, G. DECKER, L. EMERY, W. GUO, K. HARKAY, V. SAJAEV und C.-Y. YAO. *APS Storage Ring Parameters*. Advanced Photon Source (Sep. 2010).
- [BPN11] G. BAINS, A. B. PATEL und V. NARAYANASWAMI. *Pyrene: A Probe to Study Protein Conformation and Conformational Changes*. Molecules 16(12) (Sep. 2011), S. 7909–7935.
- [Bra07] M. BRAUN, C. v. KORFF SCHMISING, M. KIEL, N. ZHAVORONKOV, J. DREYER, M. BARGHEER, T. ELSAESSER, C. ROOT, T. E. SCHRADER, P. GILCH, W. ZINTH und M. WOERNER. *Ultrafast Changes of Molecular Crystal Structure Induced by Dipole Solvation*. Physical Review Letters 98(24) (Juni 2007), S. 248301.
- [Bra09] M. BRAUN, C. ROOT, F. LEDERER, T. SCHRADER, W. ZINTH, C. SCHMISING, M. BARGHEER, T. ELSAESSER und M. WOERNER. *Ultrafast X-Ray Experiments on Structural Changes in Single Crystals of Polar Molecules*. Applied Physics A-Materials Science & Processing 96(1) (Juli 2009), S. 107–115.
- [Bun11] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTOR-SICHERHEIT. *Fachkunde-Richtlinie Technik nach der Röntgenverordnung*. Nov. 2011.
- [Bun87] BUNDESMINISTERIUM DER JUSTIZ. *Verordnung über den Schutz vor Schäden durch Röntgenstrahlen*. Jan. 1987.
- [Cal35] H. B. CALDWELL. *Crystallization*. Chem. & Metal. Eng. 42 (1935), S. 213–214.
- [Cav01] A. CAVALLERI, C. W. SIDERS, C. G. ROSE-PETRUCK, R. JIMENEZ, C. TÓTH, J. A. SQUIER, C. P. P. BARTY, K. R. WILSON, K. SOKOLOWSKI-TINTEN, M. HORN-VON HOEGEN und D. von der LINDE. *Ultrafast x-ray measurement of laser heating in semiconductors: Parameters determining the melting threshold*. Physical Review B 63(19) (2001).
- [Cer00] G. CERULLO, G. LANZANI, S. DE SILVESTRI, H.-J. EGELHAAF, L. LÜER und D. OELKRUG. *Primary photoexcitations in oligophenylenevinylene thin films probed by femtosecond spectroscopy*. Physical Review B 62(4) (2000), S. 2429.

- [Che96] G. CHERIAUX, B. WALKER, L. F. DIMAURO, P. ROUSSEAU, F. SALIN und J. P. CHAMBARET. *Aberration-free stretcher design for ultrashort-pulse amplification*. Optics Letters 21(6) (März 1996), S. 414–416.
- [Cho11] M. CHOLLET, B. AHR, D. WALKO, C. ROSE-PETRUCK und B. ADAMS. *Hard X-ray streak camera at the Advanced Photon Source*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 649(1) (Sep. 2011), S. 70–72.
- [Cho12] M. CHOLLET, B. AHR, D. WALKO, C. ROSE-PETRUCK und B. ADAMS. *2-ps Hard X-Ray Streak Camera Measurements at Sector 7 Beamline of the Advanced Photon Source*. IEEE journal of selected topics in quantum electronics 18(1) (2012), S. 66–73.
- [DA97] M. A. D und W. A. IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [DDZ01] S. DRUZHININ, A. DEMETER und K. ZACHARIASSE. *Dual fluorescence and intramolecular charge transfer with crystalline 4-(diisopropylamino)-benzonitrile*. Chemical Physics Letters 347(4-6) (Okt. 2001), S. 421–428.
- [Dei85] J. DEISENHOFER, O. EPP, K. MIKI, R. HUBER und H. MICHEL. *Structure of the protein subunits in the photosynthetic reaction centre of Rhodospirillum rubrum at 3 Å resolution*. Nature 318(6047) (Dez. 1985), S. 618–624.
- [Del09] N. M. DELBOS. *Methoden zur Charakterisierung einer Mikrofokus-Röntgenquelle*. Bachelorarbeit. Ludwigs-Maximilians-Universität München, 2009.
- [Duf10] E. M. DUFRESNE, B. ADAMS, D. A. ARMS, M. CHOLLET, E. C. LAND-AHL, Y. LI, D. A. WALKO, J. WANG, R. GARRETT, I. GENTLE, K. NUGENT und S. WILKINS. *Time-Resolved Research at the Advanced Photon Source Beamline 7-ID*. AIP Conference Proceedings 1234(181) (2010), S. 181–184.
- [Eld47] F. R. ELDER, A. M. GUREWITSCH, R. V. LANGMUIR und H. C. POLLOCK. *Radiation from Electrons in a Synchrotron*. Physical Review 71(11) (Juni 1947), S. 829–830.
- [ELH06] E. ENGEL, K. LEO und M. HOFFMANN. *Ultrafast relaxation and exciton-exciton annihilation in PTCDAs thin films at high excitation densities*. Chemical Physics 325(1) (Juni 2006), S. 170–177.
- [FAH05] J. FELDHAUS, J. ARTHUR und J. B. HASTINGS. *X-ray free-electron lasers*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 38(9) (Mai 2005), S. 799–819.

- [FBT02] E. FILL, J. BAYERL und R. TOMMASINI. *A novel tape target for use with repetitively pulsed lasers*. Review of Scientific Instruments 73(5) (Mai 2002), S. 2190–2192.
- [Fer08] P. FERY. *Prüfbericht Nr. L5-07408f*. Prüfbericht nach § 3 Abs. 2 Nr.5 RöV. Bayerisches Landesamt für Umwelt, Nov. 2008.
- [Fer09] P. FERY. *Prüfbericht Nr. L5-07909f*. Prüfbericht nach § 4 Abs. 2 RöV. Bayerisches Landesamt für Umwelt, Okt. 2009.
- [FFM94] N. FUKAZAWA, H. FUKUMURA und H. MASUHARA. *Picosecond diffuse reflectance laser photolysis study on 9,10-dichloroanthracene and 9,10-dibromoanthracene microcrystals*. Chemical Physics Letters 222(1-2) (Mai 1994), S. 123–128.
- [FG53] R. E. FRANKLIN und R. G. GOSLING. *Molecular Configuration in Sodium Thymonucleate*. Nature 171(4356) (1953), S. 740–741.
- [FK54] T. FÖRSTER und K. KASPER. *Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz*. Zeitschrift für Physikalische Chemie 1(5_6) (Juni 1954), S. 275–277.
- [FK55] T. FÖRSTER und K. KASPER. *Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz des Pyrens*. Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie 59(10) (1955), 976–980.
- [FKL95] W. FRIEDRICH, P. KNIPPING und M. von LAUE. *Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen*. Bayerische Akademie der Wissenschaften, Sitzungsberichte (1895), S. 132–141.
- [Fre04] W. FREY, C. ROOT, P. GILCH und M. BRAUN. *Crystal structure of 4-(diisopropylamino)-benzonitrile, C₁₃H₁₈N₂*. Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures 219(3) (2004), S. 291–292.
- [Fuc09] M. FUCHS, R. WEINGARTNER, A. POPP, Z. MAJOR, S. BECKER, J. OSTERHOFF, I. CORTIE, B. ZEITLER, R. HÖRLEIN, G. D. TSAKIRIS, U. SCHRAMM, T. P. ROWLANDS-REES, S. M. HOOKER, D. HABS, F. KRAUSZ, S. KARSCH und F. GRÜNER. *Laser-driven soft-X-ray undulator source*. Nature Physics 5(11) (Nov. 2009), S. 826–829.
- [Ful07] W. FULLAGAR, M. HARBST, S. CANTON, J. UHLIG, M. WALCZAK, C.-G. WAHLSTRÖM und V. SUNDSTRÖM. *A broadband laser plasma x-ray source for application in ultrafast chemical structure dynamics*. Review of Scientific Instruments 78 (Nov. 2007), S. 5105.
- [GRR03] Z. R. GRABOWSKI, K. ROTKIEWICZ und W. RETTIG. *Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures*. Chemical Reviews 103(10) (Okt. 2003), S. 3899–4032.

- [Grü07] F. GRÜNER, S. BECKER, U. SCHRAMM, T. EICHNER, M. FUCHS, R. WEINGARTNER, D. HABS, J. MEYER-TER-VEHN, M. GEISSLER, M. FERRARIO, L. SERAFINI, B. v. d. GEER, H. BACKE, W. LAUTH und S. REICHE. *Design considerations for table-top, laser-based VUV and X-ray free electron lasers*. Applied Physics B 86(3) (Feb. 2007), S. 431–435.
- [Grü08] C. GRÜNEWALD, T. KWON, N. PITON, U. FÖRSTER, J. WACHTVEITL und J. W. ENGELS. *RNA as scaffold for pyrene excited complexes*. Bio-organic & Medicinal Chemistry 16(1) (Jan. 2008), S. 19–26.
- [HC52] A. D. HERSHEY und M. CHASE. *Independent functions of viral protein and nucleic acid in growth of bacteriophage*. The Journal of general physiology 36(1) (Mai 1952), S. 39–56.
- [Her12] T. HERZOG. *Ultraschnelle Isomerisierungsreaktionen - Chromene, Hemithioindigo und Chromopeptide*. Doktorarbeit. Ludwigs-Maximilians-Universität München, 2012.
- [HGD93] B. L. HENKE, E. M. GULLIKSON und J. C. DAVIS. *X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50$ – $30,000$ eV, $Z = 1$ – 92* . Atomic Data and Nuclear Data Tables 54(2) (Juli 1993), S. 181–342.
- [Him12] M. HIMMELSTOSS. *Transiente Absorptionsspektroskopie im nah-infraroten Spektralbereich: Versuchsaufbau und Charakterisierung*. Masterarbeit. Ludwigs-Maximilians-Universität München, 2012.
- [HM97] J. R. HELLIWELL und R. P. M. *Time-resolved Diffraction*. Oxford Series on Synchrotron Radiation. Oxford University Press, 1997.
- [Hof13] S. HOFMANN. *Optimierung einer lasergetriebenen Femtosekunden-Plasma-Röntgenquelle und erste zeitaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente*. Masterarbeit. Ludwigs-Maximilians-Universität München, 2013.
- [Hub01] R. HUBER, H. SATZGER, W. ZINTH und J. WACHTVEITL. *Noncollinear optical parametric amplifiers with output parameters improved by the application of a white light continuum generated in CaF_2* . Optics Communications 194(4–6) (Juli 2001), S. 443–448.
- [Hub13] HUBER DIFFRAKTIONSTECHNIK. *2-Kreis Goniometer*. Technisches Datenblatt. 2013.
- [Ins08] INSTITUT FÜR STRAHLENSCHUTZ DES HELMHOLTZZENTRUM MÜNCHEN. *Unterlagen zum Grundlagenkurs (Technik) nach Röntgenverordnung*. Nov. 2008.

- [Int07] INTERNATIONALE STRAHLENSCHUTZKOMMISSION. *Die Empfehlungen der Internationalen Strahlenschutzkommission (ICRP) von 2007: ICRP-Veröffentlichung 103 verabschiedet im März 2007*. Deutsche Ausgabe. März 2007.
- [IUP79] IUPAC, Hrsg. *Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B, C, D, E, F, and H*. Oxford: Pergamon Press, 1979.
- [Kas50] M. KASHA. *Characterization of electronic transitions in complex molecules*. Discussions of the Faraday Society 9 (1950), 14–19.
- [KK66] H. KUWANO und M. KONDO. *Two Crystal Forms and the Fluorescence Spectra of 9,10-Dichloroanthracene*. Bulletin of the Chemical Society of Japan 39(12) (1966), S. 2779–2780.
- [Kna85] E. W. KNAPP, S. F. FISCHER, W. ZINTH, M. SANDER, W. KAISER, J. DEISENHOFER und H. MICHEL. *Analysis of optical spectra from single crystals of Rhodopseudomonas viridis reaction centers*. Proceedings of the National Academy of Sciences 82(24) (1985), 8463–8467.
- [Kor08] C. von KORFF SCHMISING. *Femtosecond X-Ray Scattering in Condensed Matter*. Doktorarbeit. Humboldt-Universität zu Berlin, 2008.
- [Kra79] R. KRAUSS, H. SCHULZ, R. NESPER und K. H. THIEMANN. *The crystal structure and the twinning of beta-9,10-dichloroanthracene*. Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry 35(6) (Juni 1979), S. 1419–1424.
- [Kra82] R. KRAUSS, W. SCHROF, H. WOLF und D. SCHMID. *The motion of triplet excitons in β -phase crystals of 9,10-dichloroanthracene*. Chemical Physics 73(1–2) (Dez. 1982), S. 55–69.
- [Kru03] W. L. KRUEER. *The Physics of Laser Plasma Interactions*. Westview Press, 2003.
- [Lak10] J. R. LAKOWICZ. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd ed. 2006. Corr. 5th printing 2010. Springer, Mai 2010.
- [Led14] F. J. LEDERER, F. F. GRAUPNER, B. MAERZ, M. BRAUN und W. ZINTH. *Excimer formation in 9,10-Dichloroanthracene - Solutions and crystals*. Chemical Physics 428 (Jan. 2014), S. 82–89.
- [LK93] U. LEINHOS und W. KÜHNLE. *Intramolecular charge transfer in aminobenzonitriles: requirements for dual fluorescence*. Pure and Applied Chemistry 65(8) (1993), S. 1745–1750.

- [Lu09] W. LU, M. NICOUL, U. SHYMANOVICH, A. TARASEVITCH, P. ZHOU, K. SOKOLOWSKI-TINTEN, D. von der LINDE, M. MASEK, P. GIBBON und U. TEUBNER. *Optimized K_α x-ray flashes from femtosecond-laser-irradiated foils*. Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics) 80(2) (2009), S. 026404.
- [Lud82] Z. LUDMER, G. BERKOVIC, L. ZEIRI, W. MUHLE und H. C. WOLF. *Excimer Formation and Low-Temperature Fluorescence in 9,10-Dichloroanthracene Crystals*. Chemical Physics Letters 90(3) (1982), S. 245–246.
- [Mal04] A. D. MALAKHOV, M. V. SKOROBOGATYI, I. A. PROKHORENKO, S. V. GONTAREV, D. T. KOZHICH, D. A. STETSENKO, I. A. STEPANOVA, Z. O. SHENKAREV, Y. A. BERLIN und V. A. KORSHUN. *1-(Phenylethynyl)pyrene and 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracene, Useful Fluorescent Dyes for DNA Labeling: Excimer Formation and Energy Transfer*. European Journal of Organic Chemistry 2004(6) (2004), 1298–1307.
- [May81] U. MAYER, H. AUWETER, A. BRAUN, H. WOLF und D. SCHMID. *Investigation of the excimer dynamics in 9,10-dichloroanthracene crystals using picosecond spectroscopy*. Chemical Physics 59(3) (Aug. 1981), S. 449–465.
- [MBB10] A. MAHAJAN, S. S. BRAR und R. K. BEDI. *Characterization Of Hot Wall Grown 9,10-Dichloroanthracene Films For Light Emitting Applications. International Conference on Physics of Emerging Functional Materials (pefm-2010)*. Hrsg. von D. K. ASWAL und A. K. DEBNATH. Bd. 1313. WOS:000287118200039. Melville: Amer Inst Physics, 2010, S. 156–158.
- [Mon54] M. MONTEL. *Aberrations du Premier Ordre des Systèmes Catoptriques Asymétriques Application au Microscope X à Réflexion Totale*. Optica Acta: International Journal of Optics 1(3) (Dez. 1954), S. 117–126.
- [Neh12] K. NEHLS. *Pikosekunden Emissionsmessungen mit einer Streikkamera: Charakterisierung und Anwendung*. Masterarbeit. Ludwigs-Maximilians-Universität München, 2012.
- [New04] M. NEWVILLE. *Fundamentals of XAFS*. Review. Consortium for Advanced Radiation Sources, Juli 2004.
- [Oxf08] OXFORD INSTRUMENTS. *UltraBright Microfocus X-Ray Source*. Technical Data Sheet. 2008.
- [Par09] W. W. PARSON. *Modern optical Spectroscopy*. Berlin: Springer-Verlag, 2009.
- [Pri06] PRINCETON INSTRUMENTS. *PI-SCX System*. User Manual. 2006.

- [PTB07] PTBMITTEILUNGEN. *Themenschwerpunkt Das Internationale Einheitensystem (SI)*. Juni 2007.
- [Rei07] C. REICH, C. M. LAPERLE, X. LI, B. AHR, F. BENESCH und C. G. ROSE-PETRUCK. *Ultrafast x-ray pulses emitted from a liquid mercury laser target*. Optics Letters 32(4) (2007), S. 427–429.
- [Rön95] W. C. RÖNTGEN. *Ueber eine neue Art von Strahlen (Vorläufige Mittheilung)*. Sonderabdruck aus den Sitzungsberichten der Würzburger Physik.-medic. Gesellschaft 7 (1895), S. 132–141.
- [Roo06] C. J. ROOT. *Röntgenbeugung und transiente Absorption an organischen Molekulkristallen im sub-Pikosekunden Zeitbereich*. Doktorarbeit. Ludwigs-Maximilians-Universität München, 2006.
- [Roo09] C. ROOT, F. LEDERER, T. SCHRADER, T. HERZOG, T. CORDES, P. GILCH und M. BRAUN. *Excitation wavelength dependent pump-probe signatures of molecular crystals*. Applied Physics A-Materials Science & Processing 96(1) (Juli 2009), S. 99–106.
- [Ros99] C. ROSE-PETRUCK, R. JIMENEZ, T. GUO, A. CAVALLERI, C. W. SIDERS, F. RKSI, J. A. SQUIER, B. C. WALKER, K. R. WILSON und C. P. J. BARTY. *Picosecond-millångström lattice dynamics measured by ultrafast X-ray diffraction*. Nature 398(6725) (März 1999), S. 310–312.
- [Rys11] G. RYSECK, T. SCHMIERER, K. HAISER, W. SCHREIER, W. ZINTH und P. GILCH. *The Excited-State Decay of 1-Methyl-2(1H)-pyrimidinone is an Activated Process*. ChemPhysChem 12(10) (2011), 1880–1888.
- [Sal75] J. SALTIEL, D. E. TOWNSEND, B. D. WATSON und P. SHANNON. *Exciplex and triplex emission in the system 9,10-dichloroanthracene-2,5-dimethyl-2,4-hexadiene*. Journal of the American Chemical Society 97(20) (Okt. 1975), S. 5688–5695.
- [SC05] M. M. SHAKYA und Z. CHANG. *Achieving 280 fs resolution with a streak camera by reducing the deflection dispersion*. Applied Physics Letters 87(4) (Juli 2005), S. 041103.
- [Sch00] R. SCHOENLEIN, S. CHATTOPADHYAY, H. CHONG, T. GLOVER, P. HEIMANN, C. SHANK, A. ZHOLENTS und M. ZOLOTOREV. *Generation of femtosecond pulses of synchrotron radiation*. Science 287(5461) (März 2000), S. 2237–2240.
- [Sch04] U. SCHINDLER. *Ein supraleitender Undulator mit elektrisch umschaltbarer Helizität*. Forschungszentrum Karlsruhe Wissenschaftliche Berichte (Aug. 2004).

- [Sch07] W. J. SCHREIER, T. E. SCHRADER, F. O. KOLLER, P. GILCH, C. E. CRESPO-HERNANDEZ, V. N. SWAMINATHAN, T. CARELL, W. ZINTH und B. KOHLER. *Thymine dimerization in DNA is an ultrafast photoreaction*. Science 315(5812) (Feb. 2007), S. 625–629.
- [Sch14] J. SCHAUSEIL. *Aufbau einer Femtosekunden-Röntgenquelle*. Doktorarbeit. Ludwigs-Maximilians-Universität München, 2014.
- [Shy08] U. SHYMANOVICH, M. NICOUL, K. SOKOLOWSKI-TINTEN, A. TARASEVITCH, C. MICHAELSEN und D. von der LINDE. *Characterization and comparison of X-ray focusing optics for ultrafast X-ray diffraction experiments*. Applied Physics B: Lasers and Optics 92 (Sep. 2008), S. 493–499.
- [SI10] F. SEELA und S. A. INGALE. “Double Click” Reaction on 7-Deazaguanine DNA: Synthesis and Excimer Fluorescence of Nucleosides and Oligonucleotides with Branched Side Chains Decorated with Proximal Pyrenes. The Journal of Organic Chemistry 75(2) (Jan. 2010), S. 284–295.
- [SM85] D. STRICKLAND und G. MOUROU. *Compression of amplified chirped optical pulses*. Optics Communications 55(6) (1985), 447–449.
- [SN98] C. SURYANARAYANA und M. G. NORTON. *X-Ray Diffraction - A Practical Approach*. Plenum Press, 1998.
- [SRE12] C. A. SCHNEIDER, W. S. RASBAND und K. W. ELICEIRI. *NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis*. Nature Methods 9(7) (Juli 2012), S. 671–675.
- [Sto52] G. G. STOKES. *On the Change of Refrangibility of Light*. Royal Society of London Philosophical Transactions Series I 142 (1852), S. 463–562.
- [SW12] M. SCHWOERER und H. C. WOLF. *Organische Molekulare Festkörper*. John Wiley & Sons, Okt. 2012.
- [Tro10] F. TROMMER. *Aufbau und Testexperimente an einer Femtosekunden-Röntgen-Quelle*. Diplomarbeit. Ludwigs-Maximilians-Universität München, 2010.
- [Tro59] J. TROTTER. *The Crystal Structures of Some Anthracene Derivatives. 3. 9-10-Dichloroanthracene*. Acta Crystallographica 12(1) (1959), S. 54–58.
- [Tro86] J. TROTTER. *Refinements of the Structures of 9,10-Dibromoanthracene and 9,10-Dichloroanthracene*. Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications 42 (Juli 1986), S. 862–864.
- [TV01] A. C. THOMPSON und D. VAUGHAN. *X-ray data booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California Berkeley, CA, 2001.

- [TZ04] S. TECHERT und K. ZACHARIASSE. *Structure determination of the intramolecular charge transfer state in crystalline 4-(diisopropylamino)benzonitrile from picosecond X-ray diffraction*. Journal of the American Chemical Society 126(17) (Mai 2004), S. 5593–5600.
- [War91] B. E. WARREN. *X-Ray Diffraction*. Dover. Dover Pubn Inc, Jan. 1991.
- [WC53] J. D. WATSON und F. H. C. CRICK. *Molecular Structure of Nucleic Acids*. Nature 171(4356) (1953), S. 737–738.
- [Wei24] K. WEISSENBERG. *Ein neues Röntgengoniometer*. Zeitschrift für Physik 23(1) (Dez. 1924), S. 229–238.
- [Wil88] K.-T. WILKE. *Kristallzüchtung*. 2. Auflage. Harri Deutsch Verlag, 1988.
- [WK97] S. C. WILKS und W. KRUEER. *Absorption of ultrashort, ultra-intense laser light by solids and overdense plasmas*. IEEE Journal of Quantum Electronics 33(11) (1997), S. 1954–1968.
- [Yag08] T. YAGO, Y. TAMAKI, A. FURUBE und R. KATOH. *Self-trapping limited exciton diffusion in a monomeric perylene crystal as revealed by femto-second transient absorption microscopy*. Physical Chemistry Chemical Physics 10(30) (2008), S. 4435.
- [Zha04] N. ZHAVORONKOV, Y. GRITSAI, G. KORN und T. ELSAESSER. *Ultra-short efficient laser-driven hard X-ray source operated at a kilohertz repetition rate*. Applied Physics B-Lasers and Optics 79(6) (Okt. 2004), S. 663–667.
- [Zha05] N. ZHAVORONKOV, Y. GRITSAI, M. BARGHEER, M. WOERNER, T. ELSAESSER, F. ZAMPONI, I. USCHMANN und E. FORSTER. *Microfocus Cu K-alpha source for femtosecond x-ray science*. Optics Letters 30(13) (Juli 2005), S. 1737–1739.
- [ŽJD83] V. ŽELEZNÝ, L. JASTRABÍK und L. DOBIÁŠOVÁ. *The Temperature Dependence of Emission Spectra in α -9,10-Dichloroanthracene*. physica status solidi (b) 117(2) (1983), K95–K97.
- [ZZ96] A. A. ZHOLENTS und M. S. ZOLOTOREV. *Femtosecond X-Ray Pulses of Synchrotron Radiation*. Physical Review Letters 76(6) (Feb. 1996), S. 912–915.

Danksagung

Zwar steht nur ein Name vorne drauf, aber ohne die Hilfe und Unterstützung vieler anderer wäre diese Doktorarbeit nicht möglich gewesen. Vielen Dank euch allen.

- Herrn Prof. Dr. Wolfgang Zinth, für die Möglichkeit, diese abwechslungsreiche Doktorarbeit mit all ihren Höhen und Tiefen durchzuführen, und die dabei immer freundliche und ehrliche Betreuung.
- Herrn Dr. Markus Braun, für die Übernahme der Zweitkorrektur dieser Arbeit und die, meist telefonischen aber immer kompetenten, Ratschläge im Laufe der Jahre.
- Den Mitgliedern der Werkstatt: Rudi Schwarz, Alfons Stork und Christian Hausmann für ihren unermüdlichen Einsatz unsere Hirngespinnste in funktionierende Mechanik umzusetzen.
- Den Lehrstuhlsekretärinnen, Alexandra Michaelis und Marianne Widmann-Diermeier, für ihre Hilfe in allen Kämpfen mit der Bürokratie.
- Den Röntgenleuten, Julian Schauseil, Florian Trommer und Stefan Hofmann, für die Solidarität im Kampf mit dem Laser, dem Vakuum und vielem mehr.
- Franziska Graupner und Benjamin März für die Bereitstellung ihrer Zeit und Experimente für viele Messungen in dieser Doktorarbeit.
- Meiner Familie, die während meines Lebens immer ein Rückhalt war.
- Allen Freunden die mich unterstützt haben, sei es durch Aufmunterung oder durch spöttische Bemerkungen.
- Allen Mitarbeitern des BMO, für das gute Arbeitsklima und die vielen Tätigkeiten, mit denen sie die Labore am Laufen halten (oder zumindest dafür, dass sie nichts sabotiert haben).

und

- Karin, für alles und noch viel mehr.